

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Ekologie a ochrana prostředí



**Predikce průměrných hodinových koncentrací přízemního
ozonu z měření pasivními dozimetry**

*Prediction of mean hourly values of surface ozone concentrations from passive sampler
measurements*

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Michaela Sinkulová

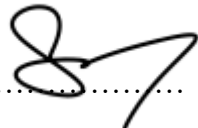
Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Iva Hůnová, CSc.

V Praze 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Rovněž prohlašuji, že předložená diplomová práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze

Podpis

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala paní doc. RNDr. Ivě Hůnové, CSc., za cenné rady a připomínky, které mi pomohly při psaní této práce, za její trpělivost a ochotu ve vedení mé práce a konzultování online v této obtížné situaci. Také bych ráda poděkovala Mgr. Aleně Černíkové, Ph.D., která byla ochotná i z mateřské dovolené konzultovat a bez které by analýza i zpracování dat bylo pro mě samotnou nemožné. V neposlední radě děkuji všem ostatním, kteří byť i minimální měrou přispěli k dokončení této práce.

Obsah

Abstrakt CZ	6
Abstrakt ENG	7
1 Úvod.....	8
2 Cíle práce a hypotézy	10
3 Přízemní ozon	11
3.1.1 Vznik a zánik přízemního ozonu.....	12
3.1.2 Denní a sezónní chod koncentrací ozonu.....	14
3.1.3 Účinky přízemního ozonu	14
3.1.4 Sledování přízemního ozonu v České republice	16
3.1.5 Měření pasivní dozimetrií	16
3.1.6 Metody predikce hodinových koncentrací z dat pasivní dozimetrie	18
4 Metodika	21
4.1 Studovaná oblast a odběry vzorků	21
4.1.1 Pasivní dozimetry Ogawa	24
4.2 Vstupní data	26
4.3 Použité metody grafického zpracování	27
5 Vlastní zpracování dat.....	28
5.1 Data O ₃ z pasivních dozimetrů.....	28
5.2 Meteorologická data a hodinové koncentrace O ₃ z AIM	28
5.3 Analýza dat.....	30
5.4 Expoziční index AOT40	32
6 Výsledky	35

6.1	Meteorologické podmínky	35
6.1.1	Teplota	35
6.1.2	Relativní vlhkost	37
6.1.3	Globální záření	39
6.1.4	Rychlost větru	40
6.2	Imisní koncentrace ozonu z pasivní dozimetrie a AIM.....	42
6.3	Regresní a korelační analýza.....	51
6.4	Predikční rovnice a porovnání vypočtených dat s daty z AIM	58
6.4.1	Predikční rovnice pro rok 2006.....	59
6.4.2	Predikční rovnice pro rok 2007	60
6.4.3	Predikční rovnice rok 2008	61
6.4.4	Predikční rovnice rok 2009	63
6.4.5	Predikční rovnice rok 2010	64
6.4.6	Test normality a RMSE.....	66
6.5	Expoziční index AOT40F	66
7	Diskuze.....	71
8	Závěr	75
9	Literatura.....	77

Abstrakt

Z hlediska znečištění ovzduší je přízemní ozon látkou, která podle současných poznatků nejvíce přispívá k poškození ekosystémů. Pro výpočet klíčových ukazatelů potenciálního poškození ekosystémů, tedy expozičního indexu AOT40 a stomatálního toku, je důležitá znalost hodinových koncentrací ozonu, které jsou vstupními daty pro oba výpočty. Přitom pro měření imisních koncentrací O_3 pro účely environmentálních studií se nevyužívá kontinuálního měření, ale měření pasivními (difuzními) dozimetry, které jsou exponovány po delší období (zpravidla 1 týden–1 měsíc) a udávají tedy průměrnou koncentraci za příslušný časový úsek. Cílem této diplomové práce je predikce hodinových koncentrací přízemního ozonu z měření pasivními dozimetry, které probíhalo v letech 2006-2010 v Jizerských horách. Monitoring probíhal vždy v délce 2 týdnů během vegetační sezóny (duben–říjen) na vybraných lokalitách v různých nadmořských výškách (714 m n.m. – 1 000 m n.m.). Použity byly pasivní dozimetry značky Ogawa. Z těchto průměrných koncentrací a doprovodných meteorologických dat byly vypočteny hodinové hodnoty koncentrací přízemního ozonu dle modelu z odborné literatury a ty byly následně porovnány s měřením z automatizované stanice, která poskytla reálné hodinové koncentrace. Pro analýzu dat byly uvedeny základní parametry jako je průměrná hodnota, koeficient determinace, regresní rovnice přímky, korelační koeficient, denní i roční cykly. Pomocí lineární regrese byly hodinové koncentrace odhadnuty i pro ostatní lokality. Z predikovaných hodinových koncentrací byl vypočten index AOT40, pro zjištění rizikových oblastí potenciálního poškození vegetace přízemním ozonem. V práci jsou diskutovány shody predikovaných koncentrací s reálnými a možnost užití metody pro zjištění rizik poškození vegetace mimo lokality automatického imisního monitoringu.

Klíčová slova: přízemní ozon, pasivní dozimetr, průměrné hodinové koncentrace, vícenásobná regrese, AOT40, expoziční index

Abstract

In terms of air pollution, ground-level ozone is according to current knowledge, contributes the most to damage to ecosystems. To calculate the key indicators of potential damage to ecosystems, such as the exposure index AOT40 and stomatal flux, it is important to know the hourly ozone concentrations, which are the input data for both calculations. For the measurement of O₃ air pollution concentrations for the purposes of environmental studies, continuous measurement is not used, but measurement by passive (diffusion) dosimeters, which are exposed for a longer period (usually 1 week-1 month) and thus indicate the average concentration for the relevant longer period. The aim of this diploma thesis is the prediction of hourly concentrations of ground-level ozone from measurements by diffusive samplers, which took place in the period 2006-2010 in Jizerské hory mountains. Monitoring always took place for 2 weeks during the vegetation seasons (April-October) at localities and at various altitudes (714 m above sea level - 1,000 m above sea level). Ogawa diffusive samplers were used. From these average and meteorological concentrations, hourly values of ground-level ozone concentrations were calculated according to the model from professional study and these were compared with measurements from an automated station, that provided real hourly concentrations. For data analysis, basic parameters such as average value, coefficient of determination, regression equation, correlation coefficient, daily, weekly and annual cycles are given. Using linear regression, hourly concentrations are also calculated for the other localities. From the predicted hourly concentrations, the AOT40 index was calculated to determine the risk areas of potential damage to vegetation by ground-level ozone. The paper discusses the similarities of predicted concentrations with real concentrations and the possibility of using the method to determine the risks of vegetation damage outside the locality of automatic air pollution monitoring.

Key words: surface ozone, passive sampler, mean hourly concentration, multilinear regression, AOT40, exposure index

1 Úvod

Znečištění ovzduší je jedním z největších celosvětových rizikových faktorů pro lidské zdraví a každoročně způsobuje miliony úmrtí (Bell et al. 2004; Turner et al., 2016; WHO, 2018; EEA, 2019). Negativní dopady můžeme pozorovat nejen na lidském zdraví, ale také na stavu ekosystémů. Vegetace je velmi citlivá na změny v okolním prostředí a na znečišťující látky reaguje celou řadou způsobů od viditelného poškození jednotlivých částí rostliny, ovlivnění samotného růstu jedinců až po změnu druhového složení ekosystémů (Calatayud, Schaub, 2013, Bell et al., 2017). V posledních desetiletích roste poptávka po sjednocení sběru údajů o stavu lesů, jelikož lesy jsou nezbytnou součástí koloběhu uhlíku, zajišťují služby od estetických, rekreačních, kulturních, až po funkční i společenské (FRA, 2010). Cílem je získání srovnatelných, dlouhodobých a rozsáhlých údajů o stavu lesů a o jejich změnách (Ferretti, 2013). Tradičně se totiž informace o lesních plochách získávají z národních lesních inventarizací (v ČR NIL-národní inventarizace lesů), které jsou navrženy tak, aby poskytovaly informace o pokrytí, objemu dřeva a složení druhů (Tomppo et al., 2010). Pro omezení negativních vlivů na vegetaci a ekosystémy, byly vytvořeny Imisní limity pro jejich ochranu. Tyto limity jsou vytvořeny pro ty znečišťující látky, které mají prokazatelně negativní účinky a pro které současně existují obecně použitelné metody měření. Jedná se o oxid siřičitý (SO_2), oxidy dusíku (NO_x) a přízemní ozon (O_3), pro které platné imisní limity pro území České republiky jsou vymezené zákonem o ovzduší (Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., v platném znění). Měření látek znečišťujících ovzduší v lesech je velmi důležité z hlediska vyhodnocení rizik, dokumentace prostorových modelů, určení časové variability a dlouhodobých trendů a doplnění informací v oblastech, které nejsou pokryty automatizovanou monitorovací sítí států (Calatayud, Schaub, 2013).

Jednou z nejnebezpečnějších znečišťujících látek pro lesní ekosystémy je v dnešní době přízemní ozon, a to hlavně kvůli jeho silně oxidačním účinkům (Proietti et al., 2016; Paoletti et al., 2019; Fenn et al., 2020). Ve vyšších nadmořských výškách bývá koncentrace přízemního ozonu zpravidla vyšší než v nižších nadmořských výškách, a proto monitoring tohoto polutantu bývá směřován právě i do horských, z hlediska imisních koncentrací ostatních znečišťujících látek však relativně velmi čistých oblastí (Hůnová, 2001, 2003, 2016). Pro tato měření jsou velmi často používány pasivní (difúzní) vzorkovače, které jsou levné, jednoduše se s nimi manipuluje a není potřeba jim dodávat elektrickou energii, což je ideální pro monitoring v lesním prostředí s nepřístupným terénem. Nevýhodou této metody je, že dozimetry poskytují pouze průměrné koncentrace během delšího časového úseku (zpravidla týden–měsíc) a jejich funkčnost je velmi závislá na okolních meteorologických podmínkách, které tak mohou výrazně ovlivnit měřené koncentrace (Hůnová, 2006). K výpočtu klíčových ukazatelů potenciálního ohrožení vegetace ozonem, tedy expozičních indexů a stomatálního toku, jsou však nutné průměrné hodinové koncentrace, které z pasivních dozimetrů přímo nezískáváme. Vzniká tak technický problém, který se v posledních letech snaží vědci intenzivně řešit a v odborné literatuře se objevují různé přístupy, jak je možné, někdy poměrně komplikovaně, průměrné hodinové hodnoty z déle trvající expozice získat.

2 Cíle práce a hypotézy

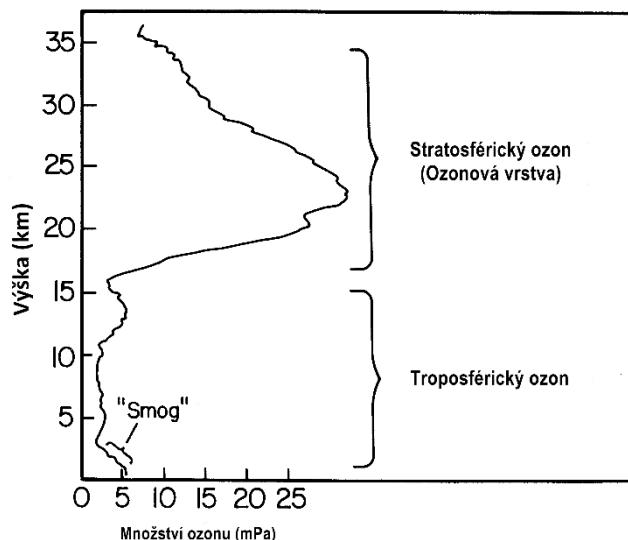
Cílem této práce bylo na základě prostudování dostupné odborné literatury zvolit vhodnou metodu predikce hodinových koncentrací přízemního ozonu, které by mohly být dále využité pro výpočet expozičního indexu AOT40 a zjištění potenciálního rizika pro vegetaci a ekosystémy. Konkrétně byla pro predikci použita data průměrných 14denních koncentrací O_3 z období vegetačních sezon 2006–2010 z Chráněné krajinné oblasti Jizerské hory. Data imisních koncentrací O_3 z pasivních dozimetrů, průměrné hodinové koncentrace O_3 z automatizované stanice Souš i doprovodná meteorologická data, byla pro účely diplomové práce poskytnuta Českým hydrometeorologickým ústavem.

Hypotézy:

1. Na základě průměrných 14-denních koncentrací O_3 měřených pasivními dozimetry je možné za použití vhodné metodiky predikovat průměrné hodinové koncentrace O_3 nutné pro odhad rizika pro vegetaci a ekosystémy.
2. Expoziční index AOT40F spočtený na základě predikovaných hodinových průměrných koncentrací O_3 odpovídá hodnotě AOT40F spočtené na základě kontinuálního měření stanic AIM na téže lokalitě.
3. Při predikci průměrných hodinových koncentrací s využitím meteorologických parametrů jsou nejvhodnějšími prediktory globální sluneční záření a teplota.

3 Přízemní ozon

Ozon (O_3) je tříatomovou molekulou kyslíku a řadí se mezi sekundární polutanty. Můžeme jej najít jak ve stratosféře, tak i v troposféře (Obr. 1) (Holoubek et al., 2005; Seinfeld, Pandis, 2006). Ve stratosféře je velká zásoba přirozeně vznikajícího O_3 , ale díky vysoké stabilitě této vrstvy, dochází k relativně malé výměně hmoty přes její spodní hranici, i když v místech poblíž cyklonických oblastí může do troposféry sestupovat větší množství (Das et al., 2011). Stratosférický O_3 chrání zemský povrch před nejškodlivějšími krátkými vlnovými délkami ultrafialového (UV) záření a nejvyšší koncentrace najdeme v ozonosféře mezi 20 až 30 km nad zemským povrchem. Troposféra je vrstvou nejbliže k zemskému povrchu a akumulace O_3 v nižší atmosféře (troposférický ozon), je antropogenním jevem, což znamená, že je způsobován působením člověka (Lucas, 2018). Troposférický O_3 je považován za látku znečišťující ovzduší a je také skleníkovým plynem. Pokud překračuje přirozené úrovně koncentrací, stává se tak škodlivým pro člověka i pro vegetaci a může být zodpovědný za značné škody na lesích a plodinách (Calatayud, Schaub, 2013; Ferretti, 2013; Lal et al., 2017). Je to třetí nejdůležitější skleníkový plyn hned po oxidu uhličitém (CO_2) a methanu (CH_4) (Tarasick, 2019). Ačkoliv je v posledním století vynaložena globální snaha o snížení koncentrací O_3 , ve venkovských i městských oblastech po celém světě, se úrovně koncentrací stále zvyšují (Avnery, 2011). O_3 je výrazná sezónní škodlivina a maxima dosahuje během letních měsíců. Množství studií (Ribas, Peñuelas, 2006; Sanz et al., 2007; Gibson et al., 2009; Burley, Bytnerowicz 2011) potvrdilo vztah mezi koncentracemi přízemního ozonu a nadmořskou výškou. Místa s vyšší nadmořskou výškou mají vyšší měřené koncentrace ozonu ve srovnání s místy nižší nadmořské výšky. Velkou roli také hraje vzdálenost od měst (De Marco 2014). Koncentrace ozonu závisí nejen na nadmořské výšce, ale i na orografii, podnebí a klimatických podmínkách samotné lokality.



Obr. 1: Změna koncentrace ozonu s rostoucí výškou od zemského povrchu (zdroj: Internet 1)

3.1.1 Vznik a zánik přízemního ozonu

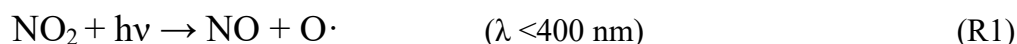
Přízemní ozon nemá svůj vlastní emisní zdroj. Jedná se o sekundární polutant. V atmosféře vzniká sledem tzv. Chapmanových reakcí, ale k tomu, aby došlo k reakci kyslíku s fotony je nutné záření o vlnové délce nižší než 290 nm. Tyto vlnové délky nejsou ale v troposféře přítomny a molekula kyslíku nemůže být fotolyzována stejným způsobem jako ve stratosféře (Hůnová 2018). Troposférický ozon vzniká v troposféře sledem katalytických reakcí prekurzorů (R1-R2). Mezi tyto prekurzory patří hlavně oxidy dusíku (NO_x), těkavé organické látky (VOC-volatile organic compound), ale může jimi být i metan (CH_4) a oxid uhelnatý (CO). Prekurzory jsou emitovány do ovzduší automobilovou dopravou, elektrárnami, spalováním biomasy ale i přirozenými procesy jako jsou lesní požáry, anaerobní procesy v půdě a močálech nebo uvolňování z oceánu. Ačkoliv prekurzory majoritně vznikají v městských oblastech, mohou být transportovány větrem i stovky kilometrů a tím způsobují vznik přízemního ozonu v řídce obydlených

oblastech nebo v lesích (De Marco, et al. 2014). Obecně by se dalo říci, že variabilita koncentrací O₃ úzce souvisí s meteorologickými podmínkami.

Molekula oxidu dusičitého (NO₂) je fotolyzována slunečním zářením o vlnové délce nižší než 400 nm. Vzniká tak molekula oxidu dusnatého (NO) a atomární kyslík (O). Tento atomární kyslík dále reaguje s molekulou kyslíku (O₂) za vzniku ozonu.

Proti těmto reakcím vzniku, probíhají také reakce propadu přízemního ozonu a reakce jsou takto v rovnováze. Vzniklý ozon reaguje s oxidem dusnatým (NO) za vzniku oxidu dusičitého (NO₂) a molekuly kyslíku (O₂) (R3). Ke zvýšení koncentrací dochází v případě, že je NO₂ regenerován díky reakci s VOC (v tomto případě methan) a tím je narušena rovnováha mezi O₃ a NO_x. Z uhlovodíků se tvoří radikály (R4) a ty jsou oxidovány na peroxoradikály (R5). Peroxoradikály reagují s NO mnohem rychleji než ozon, čímž dochází k regeneraci NO₂ (R6). Hlavní příčinou úbytku ozonu v mimoměstských oblastech je ale suchá depozice.

Rovnice vzniku a zániku přízemního ozonu



Zdroj: (Crutzen et al. 1999, Hůnová, Janoušková, 2004)

3.1.2 Denní a sezónní chod koncentrací ozonu

Denní chod koncentrací ozonu se může lišit v závislosti na lokalitách a na faktorech ovlivňujících jeho vznik. V závislosti na místních meteorologických podmínkách existuje v koncentraci ozonu velká prostorová a časová variabilita (Kumar et al. 2020; Toh, Lim, von Glasow, 2013; Carro-Calvo et al. 2017; Li et al., 2017). Je známo, že ozon má výraznější křivku v městských a průmyslových oblastech oproti venkovským oblastem, kde je křivka plošší. Maximum křivky bývá v odpoledních hodinách a minimum v nočních hodinách kdy nedochází k fotolytickým reakcím (R1, R2) a ozon je navíc rozkládán reakcemi s oxidy dusíku (R3). V dopoledních hodinách trvá určitou dobu, než je dostatek záření, aby došlo k fotochemickým reakcím. Ve vzdálenějších oblastech od měst je křivka plošší, protože v nočních hodinách koncentrace tolik neklesají. Důvodem je, že NO má relativně krátkou dobu setrvání v atmosféře a ve vzdálenějších oblastech nemá tolik významných zdrojů. Ozon je tedy odstraňován velmi pomalu jen procesem suché depozice (Piikki, 2009).

Ozon je typickou letní škodlivinou. Roční cyklus ozonu v pozadových lokalitách na severní polokouli je charakterizován maximem během měsíce května. Místa, která jsou do určité míry ovlivněna místní produkcí ozonu, vykazují široké letní maximum (Vingarzan, 2004). Dostatek slunečního záření pro vznik O₃ se prakticky kryje s vegetační dobou rostlin (1.dubna-30.září) (Novotný et al. 2009). Předchozí studie také dokázaly, že kolísání koncentrací přízemního ozonu během dne je výraznější v místech s nižší nadmořskou výškou ve srovnání s místy vyšší nadmořské výšky (Coyle 2002; Vingarzan, 2004; Sanz et al., 2007).

3.1.3 Účinky přízemního ozonu

Největším problémem u přízemního ozonu je jeho fytotoxicita. Je silným oxidačním činidlem, a právě díky tomu má neblahý vliv na zdraví lidí, vegetaci i celé ekosystémy (Pedroso et al., 2016). Z tohoto důvodu byly vytvořeny limity pro ochranu jak zdraví lidí, tak i pro ochranu vegetace (Tab.1). Dle Evropské agentury pro životní prostředí (EEA-European Agency for Environment) je přízemní ozon spolu s aerosolovými částicemi, kdy v obou případech jsou jejich imisní limity velmi často

překračovány, nejzávažnější škodlivinou v ovzduší. Pro ochranu vegetace byl v rámci Evropy stanoven index AOT40 (accumulated exposure over threshold of 40 ppb), který je definován jako kumulovaná expozice nad vymezenou prahovou hodnotou 40 ppb za dané časové období (Direktiva EU 2008/50/EC). Tento index stále zůstává nejčastějším způsobem zjišťování dopadu účinků O₃ na vegetaci. V posledních letech byla zavedena nová mnohem náročnější metoda výpočtu stomatálního toku plynu rostlinou. Oba dva způsoby výpočtu pracují s hodinovými koncentracemi O₃.

Tab. 1: *Imisní limity ozonu pro ochranu vegetace dle zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší (Zákon č. 201/2012 Sb.)*

Účel vyhlášení	Doba průměrování	Imisní limit
Ochrana zdraví lidí	maximální denní osmihodinový průměr	120 µg.m ⁻³
Ochrana vegetace	AOT40	6 000 µg.m ⁻³ .h
Ochrana vegetace	AOT40F	10 000 µg.m ⁻³ .h

Citlivost na O₃ je druhově specifická a závisí na několika fyziologických, morfologických a biochemických charakteristikách rostliny. Obecně jsou citlivější listnaté dřeviny než dřeviny jehličnaté. Účinky O₃ na vegetaci se projevují hlavně poškozením listů (P. Vollenweider et al., 2003, Schaub, Calatayud, 2013, Käffer et al., 2019) což může mít za následek i defoliaci (Dalstein, Ciriani, 2019). Vliv má také na celkovou energetickou bilanci stromu, protože velká část energie je věnována na vyrovnání s oxidačním stresem a snižuje se tak fotosyntéza, produkce i samotná odolnost stromů k dalším nepříznivým faktorům jako jsou parazitická onemocnění a odolnost vůči klimatickým změnám (Jones et al, 2004). O₃ se do rostliny dostane průduchy a v mezibuněčných prostorech se velmi rychle rozkládá, což způsobí poškození membrán a tím se naruší buněčný metabolismus. Způsobuje přímou inhibici fotosyntézy (snižováním efektivity enzymů, které fixují CO₂ a snižuje se tak i obsah chlorofylů (Uhlířová et al. 2003). Míra vystavení záleží i na denním režimu polutantu a rostliny.

Neblahý vliv na vegetaci je pozorován zejména v horských oblastech, kde je vyšší příkon slunečního záření a absence NO_x , které by O_3 rozkládaly. Zde se vyskytuje i spousta druhů, které jsou citlivé na stres, a i když příjem O_3 rostlinou v nočních hodinách obecně nebývá tak vysoký, tak právě v horských oblastech, kde koncentrace přes noc tolik neklesají, může být příjem rostlinou stále značný.

3.1.4 Sledování přízemního ozonu v České republice

Na území České republiky funguje státní imisní síť, kterou zajišťuje Ministerstvo životního prostředí. To pověřilo sledováním kvality ovzduší Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), který provádí monitoring a hodnocení kvality ovzduší na území celé České republiky. ČHMÚ také provozuje celostátní databázi ISKO (informační systém kvality ovzduší), kam se ukládají veškerá měřená data (ČHMÚ, 2019). V České republice je O_3 měřen od roku 1992. Momentálně jsou koncentrace O_3 standardně měřeny kontinuálně automatickými stanicemi a měření je založeno na ultrafialové absorpční spektrofotometrii (Novotný et al. 2009). Tuto síť je možno doplnit pasivními (difuzními) dozimetry. Stav kvality ovzduší je každoročně zpracován v tabelárních a grafických ročenkách.

Ročenky dostupné na webu ČHMÚ:

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/tab_roc_CZ.html

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/grafroc_CZ.html

3.1.5 Měření pasivní dozimetří

Měření pasivní dozimetří nabývá na významu. Výhodou této metody oproti aktivní monitorovací síti je možnost umístění vzorkovačů kamkoliv bez ohledu na nutnost elektrického napájení, jsou mnohem levnější a rozměrově se vejdou do ruky. Dozimetr je lehký a není třeba speciálně školená osoba na manipulaci a obsluhu. Díky malým rozměrům a bez nutnosti elektrického zdroje k provozu, jsou vhodné pro monitoring těžko přístupných oblastí, jako jsou lesy a horská území. Pomáhají tak sledovat trendy

prostorové a časové distribuce. Poskytují ale dlouhodobé průměrné koncentrace od denních koncentrací až po měsíční (standardně týden až 14 dní) (Calatayud, Schaub, 2013). Pro O_3 je typická doba odběru vzorku od jednoho týdne až po měsíc (UNECE, 2000). Získané údaje o koncentraci mají nízké časové rozlišení, které je obecně v rozporu s definicemi standardů kvality ovzduší, a to je jedna z vážných nevýhod při používání pasivního monitoringu. Časově zprůměrovaná data získaná z pasivního vzorkování neumožňují přímo měřit expozici O_3 z hlediska AOT40 (Tuovinen, 2002). Velkou nevýhodou je také možný vliv okolních meteorologických podmínek na měření.

Dozimetry fungují na principu difuze, kdy se nevyužívá aktivního nasávání vzduchu přes filtry pomocí čerpadel. Měřená látka se pohybuje volně difuzí na základě koncentračního gradientu. Z okolního prostředí, kde je koncentrace vyšší, se tak bude pohybovat do odběrového zařízení k filtru, kde je koncentrace nízká. Pro každý měřený plyn je na filtr nanášena absorbent. Na filtru tak probíhá chemická reakce a produkt, který je specifický pro daný polutant, je dále analyzován (WMO-World Meteorological Organization, 1997).

Mechanismus pasivní dozimetrie pro měření plynů se řídí Fickovým prvním zákonem difuze¹ (R7). První Fickův zákon říká, že rychlost difuze je dána látkovým množstvím látky, která projde za časovou jednotku určitou plochou.

¹ *Adolf Eugen Fick (1829–1901): Německý lékař a biofyzik, v roce 1855 popsal zákon difuze, který je znám jako Fickův zákon.*

$$J_1 = -D_{12} \times \frac{dc_1}{dz} \quad (R7)$$

Kde J_1 je difuzní tok plynu [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$],
 D_{12} je difúzní koeficient plynu 1 v plynu 2 [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$],
 c_1 je koncentrace plynu 1 v plynu 2 [mol.cm^{-3}],
 z je délka ve směru difúze [cm].

Difuzní koeficient D je funkcí teploty a tlaku (případně času). S rostoucí teplotou rychlost difuze roste, s rostoucím tlakem klesá.

3.1.6 Metody predikce hodinových koncentrací z dat pasivní dozimetrie

Od konce 20. století bylo publikováno několik odborných studií, které se zabývaly výpočtem průměrných hodinových koncentrací z hodnot získaných pasivní dozimetrií za období delší časové expozice a také pro odhady expozičního indexu AOT40 bez nutnosti kontinuálního měření O_3 . Směrnice EU 2008/50 považuje použití „objektivních odhadů“ a modelových přístupů za vhodné pro doplnění měření z automatických stanic. Týdenní odhady lze agregovat s různým časovým rozlišením, což umožňuje posouzení relativního rizika pro vegetaci v Evropě.

- (1) Krupa et al. (2001) vyvinuli stochastický pravděpodobnostní model podle Weibullova distribučního rozdělení, který simuluje základní distribuce hodinových koncentrací O_3 . Tato simulace je pak porovnávána s hodinovými koncentracemi naměřenými stanicí AIM při kontinuálním měření.

- (2) Tuovinen (2002) představil metodu výpočtu pro odhad hodnoty expozičního indexu AOT40, která je založena na statistickém vztahu mezi koncentrací z pasivního dozimetru a průměrnými koncentracemi odvozenými za předpokladu, že krátkodobé imisní koncentrace O_3 sledují funkci teoretické hustoty pravděpodobnosti.
- (3) Loibl et al. (1994, 2004), použili metodu výpočtu hodinových koncentrací za použití dat koncentrace O_3 z pasivní dozimetrie, geografických souřadnic a nadmořské výšky. Použili tedy funkci popisující hodinovou koncentraci O_3 jako funkci relativní nadmořské výšky, která pracuje s hodnotou rozdílu nadmořské výšky měřeného místa a nejnižší nadmořské výšky uvnitř poloměru 5 km spolu s denní dobou. Mazzali et al. (2002) a Gerosa et al. (2007) dále s Loiblovou metodou pokračovali i ve svých pracích, kde aplikovali metodu v různém měřítku.
- (4) Krupa et.al (2003) pokračovali v hledání dalších způsobů výpočtu hodinových koncentrací O_3 z pasivní dozimetrie. Na základě hodinových meteorologických dat spolu s hodinovými hodnotami koncentrací O_3 z jediného automatického přístroje v měřené lokalitě, použil vícenásobné regrese pro získání predikční rovnice, která přepočítá průměrné koncentrace na hodinové koncentrace pomocí meteorologických ukazatelů.
- (5) Ferretti et al. (2012) použili jednoduchý regresní model, který předpokládá lineární vztah průměrných koncentrací O_3 a AOT40. Nejprve byl zkoumán vztah mezi průměrnou koncentrací ozonu a AOT40 za použití skutečných dat z konvenčních monitorovacích přístrojů a dále byla použita výsledná regresní funkce pro výpočet AOT40 z dat průměrných koncentrací z pasivní dozimetrie. Prokázali také, že v městských oblastech jsou koncentrace O_3 mnohem variabilnější během týdne oproti venkovským oblastem.
- (6) De Marco et al. (2014) se vrátili ke způsobu odhadu AOT40 za pomoci Loiblový funkce a vylepšili ji použitím vícerozměrných nelineárních modelů (Model GRM-General Regression Model), pro které byly inspirací právě např. Krupa et al. (2003) a Piikki et al. (2009). Hodinové koncentrace získané Loiblovou funkcí byly dále přepočteny ještě pomocí 14denních koncentrací

z dozimetrů pomocí regresní rovnice. Použité prediktory byly rozšířeny o zeměpisnou šířku a délku, maximální a minimální teplotu, vzdálenost od nejbližšího města, vzdálenost od moře spolu s minimální a maximální nadmořskou výškou v okruhu 5 km.

- (7) Calatayud et al. (2016) ve své práci počítali oproti již uvedeným studiím predikci stomatálního toku O_3 rostlinou za pomoci modelování týdenních chodů koncentrací O_3 a modelování i meteorologických ukazatelů. Z reálně naměřených hodinových dat koncentrace O_3 byly vypočteny průměrné hodnoty pro týden, 14 dní až měsíc, aby nasimulovali měření pasivními dozimetry. U meteorologických dat počítali s dostupností jen denního průměru a snažili se z nich predikovat hodinová data (Globální záření). Dále použili metodu podle Loibl et al. (1994) pro výpočet hodinových koncentrací O_3 .

Obecně se po analýze těchto metod dá vyvodit, že přesnost odhadů stoupá spolu s počtem figurujících proměnných používaných v predikčních modelech. Právě proto, že koncentrace O_3 a index AOT40 jsou značně závislé na okolních podmínkách, jsou způsoby, které zahrnují tyto fyzické prediktory mnohem přesnější a je možné je aplikovat na mnoha lokalitách. Nadmořská výška byla důležitá pouze v kombinaci s dalšími parametry, jako je zeměpisná délka nebo vzdálenost města pro venkovské oblasti. I když je dokázáno, že koncentrace O_3 rostou spolu s nadmořskou výškou, stále záleží i na místních podmínkách včetně podnebí.

4 Metodika

4.1 Studovaná oblast a odběry vzorků

Jizerské hory jsou nejsevernějším pohořím v České republice (Obr. 2). Jeho východní část se nachází v Polsku, kde je i nejvyšší vrchol hor, kterým je Wysoka Kopa (1126 m n.m.), dále navazuje na národní park Krkonoše a na západě sousedí s Lužickými horami. Nachází se mezi městy Liberec, Frýdlant, Nové Město pod Smrkem, Kořenov, Tanvald a Jablonec nad Nisou. Nejvyšším vrcholem v České republice je Smrk (1124 m n.m) a nejnižší bod leží u Raspenavy (325 m n.m.). Jizerské hory jsou jednou z 26 chráněných krajinných oblastí (CHKO) v České republice (Internet 4).

Měření pasivními dozimetry Ogawa v Jizerských horách bylo prováděno na 13 lokalitách. Na Obr. 3 je znázorněno umístění dozimetrů. Detailnější popis vybraných lokalit ke zpracování v této práci je potom uveden v Tab.3. Nadmořská výška se pohybovala od 714 m n.m až do 1000 m n.m. a celkem bylo autorkou pro zpracování v diplomové práci vybráno 11 lokalit s nejvyšší dostupností dat: Malá Strana (Horní Maxov), Souš, Šámalova chata, Prameny Černé Nisy, Rybí loučky, Předěl, Lasičí, Pod Jizerou (Mýtina) a Pod Jizerou (U porostu), Pod Smědavskou horou I, Knajpa. Přesná rozmezí měřených období jsou uvedena v Tab. 4. Dozimetr byl umístěn na stanoviště zpravidla po dobu 14 dní. Měřené lokality byly vybrány tak, aby splňovaly podobné klimatické podmínky a aby také rovnoměrně pokryly oblast Jizerských hor, díky čemu je možné zjistit gradient růstu koncentrací i v závislosti na nadmořské výšce (Hůnová et al., 2008).

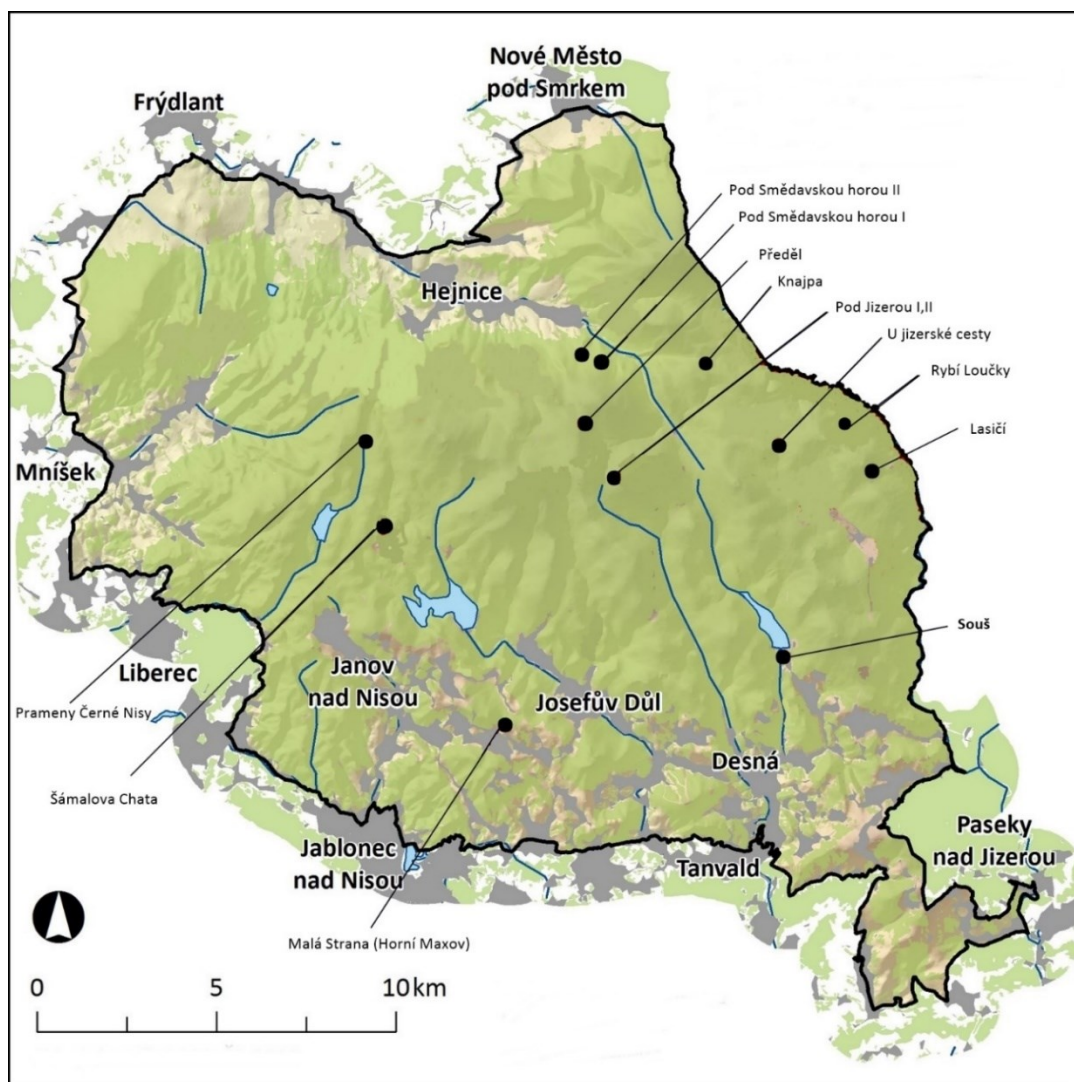


Obr. 2: *Mapa České republiky s označením Jizerských hor*

Tab. 3: Vybrané lokality v CHKO Jizerské hory a jejich popis včetně nadmořské výšky (Hůnová et al., 2008)

Lokalita	Nadmořská výška (m n.m.)	Zkratka	Popis lokality
Malá Strana	714	MS	SPR (Státní přírodní rezervace), dno údolí, podmáčená louka s vysokou trávou
Souš	761	S	Odběr vedle kontejneru AIM, od 4. odběru na střeše kontejneru, vedle frekventovaná silnice, probíhala stavba domu
Šámalova chata	776	SCH	Louka za budovou, uprostřed meteorologické zahrádky
Prameny Černé Nisy	823	PCN	Podmáčená louka uprostřed porostu smrku (2-8 m vysoké stromy), vedle klimatologická zahrádka a měření usazené depozice
Rybí loučky	859	RL	SPR, podmáčená smrčina, asi 70 m pod panelovou silnicí, severní svah obrácený do Polska
Předěl	901	P	Mírný svah, cca 50 m od asfaltové silnice bez provozu, ostřice a nízké smrky (1-3 m)
Lasičí	942	L	Louka cca 50 m od silnice, kolem smrky
Pod Jizerou (Mýtina)	962	PJM	V mírném jižním svahu, cca 80 m nad asfaltovou silnicí, mýtina s roztroušenými smrky
Pod Jizerou (U porostu)	962	PJP	V bezprostřední blízkosti porostu, rozvolněné smrky 1-3 m, 10 m k okraji lesa s vyššími smrky 20-30 m
Knajpa	989	K	Podmáčená louka, ojediněle kleč, velmi roztroušené smrky 1-7 m vysoké, 120-130 m od písečné turistické cesty, vysoce reprezentativní lokalita
Pod Smědavskou horou I	1000	PSMI	Strmý svah nad údolím Smědé, směrem k osadě Bílý potok, cca 20 m pod cestou

Obr. 3: Mapa CHKO Jizerské hory s vyznačenými lokalitami, z kterých byl proveden výběr (Podkladová mapa z časopisu Ochrana přírody, 2018, upravena autorkou práce).



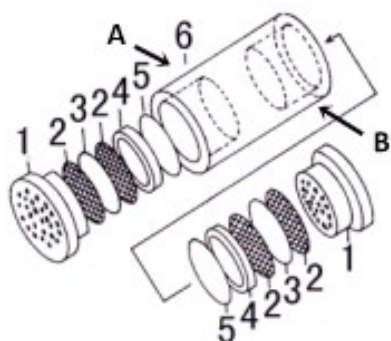
Tab. 4: Rozpětí termínů expozice dozimetru - rozděleno podle let.

Rok	Období	Rok	Období	Rok	Období	Rok	Období	Rok	Období
2006	1.6.-15.6.	2007	4.6.-14.6.	2008	29.5.-12.6.	2009	18.6.-2.7.	2010	28.5.-11.6.
2006	15.6.-29.6.	2007	14.6.-28.6.	2008	12.6.-26.6.	2009	2.7.-16.7.	2010	11.6.-25.6.
2006	29.6.-13.7.	2007	28.6.-12.7.	2008	26.6.-10.7.	2009	16.7.-30.7.	2010	25.6.-9.7.
2006	13.7.-27.7.	2007	12.7.-26.7.	2008	10.7.-24.7.	2009	30.7.-13.8.	2010	9.7.-24.7.
2006	27.7.-12.8.	2007	26.7.-9.8.	2008	24.7.-7.8.	2009	13.8.-27.8.	2010	24.7.-6.8.
2006	12.8.-24.8.	2007	9.8.-24.8.	2008	7.8.-21.8.	2009	27.8.-10.9.	2010	6.8.-20.8.
2006	24.8.-7.9.	2007	24.8.-7.9.	2008	21.8.-4.9.	2009	10.9.-20.9.	2010	20.8.-3.9.
2006	7.9.-23.9.	2007	7.9.-20.9.	2008	4.9.-18.9.	2009	23.9.-8.10.	2010	3.9.-17.9.
2006	23.9.-5.10.	2007	20.9.-4.10.	2008	18.9.-2.10.	2009	8.10.-1.11.	2010	17.9.-1.10.
2006	6.10.-19.10.	2007	4.10.-18.10.	2008	2.10.-16.10.	-	-	2010	1.10.-15.10.
2006	19.10.-31.10.	2007	18.10.-1.11.	2008	16.10.-29.10.	-	-	2010	15.10.-30.10.

4.1.1 Pasivní dozimetry Ogawa

Pro měření koncentrací přízemního ozonu, kterými bylo měřeno při sběru dat, byly použity komerční pasivní dozimetry Ogawa (Ogawa & Co., USA Inc., Pompano Beach, FL, USA). Dnes je tento vzorkovač používán celosvětově pro měření NO_x (NO_2 , NO), SO_2 , O_3 a NH_3 . Pasivní vzorkovače Ogawa zařízení pro měření rozsáhlých městských a venkovských oblastí s minimálními náklady. Zajímavostí je, že tyto pasivní vzorkovače používají i archivy, knihovny a muzea s uměleckými díly pro sledování polutantů a ochranu uskladněného majetku.

Z čeho se dozimetr skládá, je znázorněno na Obr. 4. Filtry mají průměr 14,5 mm a jsou napuštěné speciálním roztokem, který se skládá z draselné soli dusitanu a uhličitanu v roztoku glycerolu, methanonu a vody, a která reaguje s požadovaným polutantem za vzniku kationtu nebo aniontu (analyt), který je dále analyzován vhodnou metodou. Pro O_3 je absorbujícím reagentem dusitanový iont NO_3^- a analytickou metodou je iontová chromatografie. Koutrakis et al. (1993), v práci uvedl, že dle Fickova prvního difuzního zákona, je pro dozimetry značky Ogawa teoretická rychlost sběru $24,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, zatímco výrobce uvádí o něco menší hodnotu $21,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (Ogawa Company, 2001). Dále také testoval vliv meteorologických podmínek na výsledky měření. Relativní vlhkost pohybující se mezi 10-80 % a teploty pohybující se od 0–40 °C neovlivňují výkon dozimetru při typických koncentracích (40-100 ppb). Je nutné vyhnout se navlhnutí filtru, protože vlhkost může narušit absorpční medium. Detailní popis dozimetru je níže na Obr. 4. Skládá se z válcového polymerového obalu, při čemž na obou koncích dutiny těla jsou umístěny teflonové kroužky, které drží filtry spolu s mřížkami z nerezové oceli. Tělo dozimetru je z obou stran uzavřeno difuzním víčkem. V případě měření koncentrace O_3 jsou do těla vzorkovače vloženy filtry na obou koncích. Pro minimalizaci navlhnutí a ochranu před meteorologickými podmínkami se dozimetr umísťuje do krytu, který omezuje okolní turbulence vzduchu, dopadající sluneční záření, nebo např. déšť, které mohou ovlivnit dané měření (Internet 5).



1. *Difuzní víčko*
 2. *Mřížky z nerezové oceli*
 3. *Filtr*
 4. *Teflonový kroužek*
 5. *Teflonová koncovka*
 6. *Polymerové tělo vzorkovače*
- A,B Konce do kterých je vložen filtr*

Obr. 4: *Schéma pasivního vzorkovače Ogawa (Zdroj: Internet 6)*

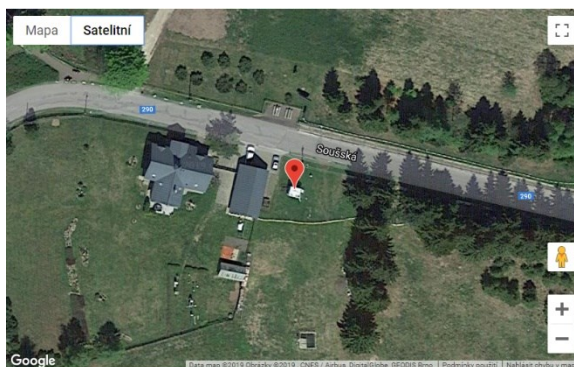
Dozimetry použité v Jizerských horách byly umístěny 2 m nad zemí na lesních mýtinách zpravidla orientovaných k jihu a v dostatečné vzdálenosti od vegetace, aby se zabránilo snížení měřených koncentrací z důvodu depozice a příjmu plynu vegetací. V blízkosti vegetace byl umístěn pouze jeden dozimetr – v lokalitě Pod Jizerou (U porostu) a to z důvodu porovnání hodnot s koncentracemi ze stejného místa, ale dále od vegetace - Pod Jizerou (Mýtina). Extrakce z filtrů a analýza iontovou chromatografií proběhla v laboratořích Českého hydrometeorologického ústavu v Ostravě. Celý postup byl proveden přesně podle standardní operační procedury Ogawa (Ogawa Company, 2001).

4.2 Vstupní data

Veškerá data v elektronické podobě (MS Excel), která jsou zpracována v této diplomové práci, byla poskytnuta ČHMÚ, který prováděl měření v letech 2006-2010. Autorka práce se sama na sběru dat neúčastnila.

Imisní koncentrace O_3 měřená kontinuálně byla v podobě průměrných hodinových koncentrací poskytnuta ze stanice Souš (Obr. 5), která se nachází na $50^\circ 47' 22.726''$ sš; $15^\circ 19' 10.859''$ vd, v nadmořské výšce 771 m. Z této stanice byla v obdobném časovém rozlišení poskytnuta i doprovodná meteorologická data (teplota vzduchu, rychlost větru, relativní vlhkost a globální sluneční záření). Tato stanice je podle klasifikace EoI (Exchange of Information) klasifikována jako stanice pozadřová a měla by tedy reprezentovat širší území. Hodinové koncentrace přízemního ozonu byly získány metodou UV absorbance (UVABS), která spočívá v absorpci záření s vlnovou délkou $\lambda=254$ nm ozonem, který je přítomen ve vzorku (Internet 2). V Tab. 2 jsou uvedena tzv. “doprovodná meteorologická data” a jejich metoda měření na stanici. Byla měřena na kontejneru AIM (Automatizovaná stanice imisního monitoringu), ale nejsou to data z profesionální meteorologické stanice.

Koncentrace získané z pasivních dozimetrů autorce DP byly předány ve formátu průměrných 14denních koncentrací O_3 v jednotkách ppb. Časové pásmo všech měřených hodnot z databáze ISKO bylo předáno ve formátu UTC (Universal Time Coordinated, tedy uveden je světový čas).



Obr. 5: *Satelitní snímek umístění měřicí stanice Souš, z které byla poskytnuta doprovodná meteorologická data a hodinové koncentrace* Zdroj: Internet 3, popis stanice na stránkách ČHMÚ

Tab. 2: *Přehled meteorologických ukazatelů, jejich metoda měření na stanici Souš a jednotka, ve které byla data poskytnuta*

	Metoda měření	Jednotka
Teplota vzduchu	PT100 [odporová metoda]	K
Rychlost větru	Ultrazvukový anemometr	m/s
Relativní vlhkost	Kapacitní čidlo	%
Globální sluneční záření	Metoda teplotní difference	W/m ²

(Zdroj: Internet 4)

4.3 Použité metody grafického zpracování

Předmětem této práce byla aplikace vybrané metody predikce hodinových koncentrací O₃ z průměrných koncentrací pasivní dozimetrie na již dříve naměřených datech ČHMÚ a následné statistické zhodnocení výstupu.

Data, která jsou v této diplomové práci zpracována, byla od ČHMÚ předána v programu Microsoft Excel, ve kterém byla z velké části i zpracována. Statistické zpracování dat bylo provedeno v programu R, Statistica 12 a v Microsoft Excel. Pro grafické znázornění byly použity spojnicové grafy, bodové grafy s regresními přímkami a korelační matice. Byly zpracovány průměrné naměřené koncentrace pasivními dozimetry i automatickou stanicí a meteorologická data. Z nich byly dále vypočteny průměrné hodnoty, týdenní chody, denní chody, vytvořeny regresní analýzy a korelační matice, kde byl použit korelační koeficient.

Pro odhad hodinových koncentrací O₃ je v diplomové práci použita metoda dle americké studie, která využívá vícenásobné regresní závislosti koncentrace O₃ na meteorologických podmínkách Krupa et al. (2003).

5 Vlastní zpracování dat

V první řadě bylo nutné projít data a vyloučit hodnoty pod mezí detekce, data příliš odlehlá a zjistit také rozsah chybějících hodnot. Tato data byla ze souboru odstraněna a dále se s nimi nepracovalo. Chybějící data nebyla dopočítávána ani jinak odhadována.

5.1 Data O₃ z pasivních dozimetrů

Na některých lokalitách chybí termíny 14denního měření. Počet chybějících termínů měření pasivními dozimetry je uveden v tabulce 5, z které je patrné, že ani jedna z lokalit nemá kompletní pokrytí všech termínů měření. V letech 2007, 2009 a 2010 na některých lokalitách chyběly i 2 termíny měření. Tmavě červená značí 2 chybějící termíny měření a žlutá značí jeden chybějící termín měření. Chybějící data souvisí s klimatickými podmínkami jednotlivých roků (někdy nebylo možné se na lokality dostat kvůli sněhové pokrývce (Hůnová et al., 2016).

Tab.5: *Počet chybějících měřených termínů dozimetry pro jednotlivé lokality za jednotlivé roky 2006-2010 (expozice jednoho termínu 14 dní)*

Chybějící termíny měření												
Rok	Celkem termínů	<i>SCH</i>	<i>PCN</i>	<i>PSHI</i>	<i>K</i>	<i>P</i>	<i>RL</i>	<i>L</i>	<i>PJM</i>	<i>PJP</i>	<i>S</i>	<i>MS</i>
2006	11	1	0	0	0	0	1	1	0	1	1	1
2007	11	0	0	1	1	1	2	0	0	0	0	0
2008	11	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2009	9	1	1	1	0	0	0	0	2	0	2	0
2010	11	1	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0

5.2 Meteorologická data a hodinové koncentrace O₃ z AIM

Nejvyšší míra chybějících dat se vyskytla u měření relativní vlhkosti [%], kde chybělo 2 093 (11,63 %) hodnot (Tab.6). Hodnoty se pohybovaly od maximální relativní vlhkosti 100 % k nejnižší hodnotě 11 %. Hodnota 10 % byla prahová hodnota přístroje. Data relativní vlhkosti pro rok 2006 musela být z důvodu více než poloviny chybějících dat (54,36 %) vyřazena z analýzy. V roce 2006 byla použitelná data jen od 1.6.2006 do 9.6.2006.

U rychlosti větru [m.s^{-1}] chybělo 824 hodnot (4,58 %). Zde z datového souboru chybí měření kontinuálně i po dobu několika dní. Maximální měřená rychlost větru dosáhla 12.9 m/s a minimální rychlost 0 m/s. Větší podíl chybějících dat se objevil v roce 2006 a 2007.

Datový soubor globálního záření [W.m^{-2}] měla chybějících hodnot pouze 142 (0,79 %). Maximální hodnota se objevila v roce 2010, kdy maximum slunečního příkonu bylo 1015 W/m^2 . V noci byla měřená hodnota 0 a tato hodnota rostla během dne vzhledem k délce denního osvětlení každého měsíce zvlášť (směrem ke konci vegetačního období se doba denního záření snižovala). Dle (UN/ECE, 2000) je ovšem perioda denní doby nutná pro výpočet AOT40 fixována na dobu od 8:00-20:00 Středoevropského času.

Nejkompletnější data obsahoval datový soubor teploty [K]. Zde chybělo 113 hodnot (0,63 %).

Celkem bylo z analýzy odstraněno 2444 hodnot pro rok 2006, 470 hodnot pro rok 2007, 324 hodnot pro rok 2008, 201 hodnot pro rok 2009 a 138 hodnot z roku 2010.

Tab. 6: *Chybějící hodnoty doprovodných meteorologických dat a hodinových koncentrací z AIM*

		2006	2007	2008	2009	2010	chybějících hodnot celkem	použitých hodnot	chybějící v procentech
RH (%)	chybějící	1996	7	60	22	8	2093	15907	11,63
	měřené	3672	3624	3672	3288	3744			
Rychlost větru (m/s)	chybějící	289	347	61	66	61	824	17176	4,58
	měřené	3672	3624	3672	3288	3744			
Sluneční záření (W/m^2)	chybějící	16	11	60	22	33	142	17858	0,79
	měřené	3672	3624	3672	3288	3744			
Teplota (°C)	chybějící	16	7	60	22	8	113	17887	0,63
	měřené	3672	3624	3672	3288	3744			
O ₃ z AIM ($\mu\text{g/m}^3$)	chybějící	127	98	83	69	28	394	17606	2,19
	měřené	3672	3624	3672	3288	3744			
Celkem	chybějící	2444	470	324	201	138			
	měřené	18360	18120	18360	16440	18720			

5.3 Analýza dat

Prvním krokem práce s daty, byla analýza meteorologických ukazatelů, které byly využity pro predikční rovnice. Byly vypočteny průměrné hodnoty v denních i měsíčních chodech, které byly následně graficky znázorněny spolu s průměrnými hodnotami koncentrací O_3 z automatizované stanice. Grafické znázornění denních chodů bylo vizualizováno pro úvodní představu, jakým způsobem a do jaké míry jednotlivé meteorologické ukazatele mohou ovlivnit koncentraci O_3 .

Byly graficky znázorněny rozdíly mezi koncentracemi jednotlivých lokalit měřených pasivní dozimetrií v jednotlivých letech a zjištěn i koncentrační gradient lokalit, který celkem dobře kopíroval růst nadmořské výšky stanovišť.

Ověření přesnosti měření pasivními dozimetry už provedla na stejných datech Stoklasová (2012) ve své diplomové práci. K tomu byla použita jednoduchá lineární regrese. Výsledkem její analýzy přesnosti dozimetrů byl koeficient determinace $R^2 = 98 \%$, což znamená, že rozdíl mezi koncentracemi NO_3^- z jednotlivých filtrů dozimetru (viz kap. 5.1.1.) je velmi nízký a přesnost dozimetrů velmi dobrá. Pro zjištění správnosti měření byl použit korelační koeficient. Do grafu byly vyneseny hodnoty koncentrací ze stanice AIM s průměrnými 14denními koncentracemi z dozimetrů.

Pro výpočet hodinových koncentrací byla použita vzorová predikční rovnice z práce Krupa et al. (2003), (R9). Hodnoty rovnice přímky jednotlivých ukazatelů jsou výstupem vícenásobné regresní analýzy, kde závislou proměnnou je predikovaná koncentrace O_3 a hodinové meteorologické podmínky spolu s průměrnou koncentrací získanou pasivní dozimetrií jsou nezávislou proměnnou. Do rovnice z práce Krupa et al., (2003) byla autorkou doplněna ještě proměnná ($Pass O_3$), která figurovala ve všech rovnicích.

$$\text{O}_3 \text{ indicator} = [\exp(a)] \times (\text{TEMP})^b (\text{WS})^c (\text{RH})^d (\text{SKY})^e (\text{Pass O}_3)^f \quad (\text{R9})$$

exp – první člen rovnice přímky

TEMP – teplota

WS – rychlost větru

RH – relativní vlhkost

SKY – Solární radiace

Pass O₃ – 14denní koncentrace z dozimetru

Koeficienty a,b,c,d,e,f, – koeficienty z výstupu vícenásobné regrese (Estimate tab. 11.-15.)

Metoda vícenásobné regrese je hojně používána v environmentálních vědách, kdy se určuje závislost závislé proměnné na několika nezávislých proměnných. Vícenásobná regrese je často používána pro predikci koncentrací závislých na okolních podmínkách, nebo i pro kalibraci měřících zařízení v terénu (Ul-Saufie et al. 2013; Topalović et al., 2019). Z vícenásobné regrese získáme hodnoty parciálních regresních koeficientů pro jednotlivé proměnné. Jak již bylo uvedeno v práci Krupa et al. (2003) a Hůnová et al. (2019), závislost proměnných není lineární. Z tohoto důvodu byl použit polynom druhého stupně (Pass O₃²). Ve výstupu modelu se pracovalo s p-hodnotou a t-hodnotou. P-hodnota $\alpha > 0,05$ znamená, že nezávislá proměnná a její vliv na model je statisticky nevýznamná-tyto byly z modelu vyřazeny a model byl znovu vypočten bez nich. Pokud jich bylo v jednom modelu více, byly postupně vyřazovány a model byl počítán s různými kombinacemi nezávislých proměnných. Tímto postupem byla dosažena nejvyšší možná hodnota koeficientu determinace, který značí kolik procent variability závislé proměnné je modelem vysvětleno a hodnotí celkovou kvalitu modelu. T-hodnotu lze použít jako popis míry vlivu nezávislé proměnné na koncentraci O₃. Pro ověření multikolinearity byl vypočten variační inflační faktor-VIF (R10). VIF větší než 5 naznačuje, že model má problémy s odhadováním koeficientu a proměnné jsou na sobě vzájemně závislé. Ideální hodnota VIF je 1, což znamená, že proměnné nejsou na sobě závislé. Hodnota mezi 1-5 značí, že je mezi nimi možný vztah.

$$VIF = \frac{1}{1 - R_i^2} \quad (R10)$$

Pro ověření normálního rozdělení dat byl použit Shapiro-Wilk test normality. Výhodou tohoto testu je, že dobře funguje i pro velmi malé výběry dat a velmi snadno odhalí i různé druhy porušení normality. P-hodnoty Shapiro-Wilkova testu by měly být $\alpha > 5 \%$, aby byla potvrzena normalita. Program R zvládne testovat 3-5000 hodnot, přičemž soubory dat nepřesáhly hranici 4 000 pozorování v jednotlivých letech. Ani z grafického znázornění hodnot nebylo normální rozdělení dat potvrzeno, a proto byl dále použit Spearmanův korelační koeficient.

Pro zjištění rozdílu predikovaných hodinových koncentrací od reálných v jednotlivých letech byla použita střední kvadratická odchylka RMSE (R11). Ta byla použita pro ověření, zda mají chybějící hodnoty v datových souborech možný dopad na přesnost odhadovaných hodinových koncentrací. Menší rozdíl znamená vyšší přesnost odhadu.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{model,i})^2}{n}} \quad (R11)$$

$X_{obs,i}$ je hodnota koncentrace O_3 z AIM v určitém čase

$X_{model,i}$ a n je počet všech porovnávaných hodnot

5.4 Expoziční index AOT40

Expoziční index AOT40 je v současné době v Evropě používaným indikátorem, pomocí něhož se posuzuje potencionální dopad přízemního ozonu na vegetaci. Byl navržen koncem 20. století (UN/ECE, 2017) a počítá se zvláště pro lesy (AOT40F), kde je index počítán pro období vegetační sezóny, což je od dubna do října (6 měsíců)

a zvlášť pro zemědělské plodiny (AOT40C), kde se pracuje s nejvyšší klouzavou tříměsíční sumou za vegetační období.

Jde o součet diferencí mezi průměrnými hodinovými koncentracemi ozonu a stanovenou hranicí 40 ppb/80 μ g.m⁻³ (Fuhrer et al. 1997). Prahová hodnota pro ochranu vegetace AOT40F je stanovena na 10 000 μ g.m⁻³.hod⁻¹(UN/ECE/ 2017) Právě proto, že tento index pracuje s hodinovými koncentracemi, je intenzivně řešen přepočet měření pasivní dozimetrií na hodinové koncentrace a následný výpočet indexu AOT40. Jak už bylo výše uvedeno, AOT40F pracuje jen s hodnotami přesahujícími 40 ppb (při t = 20 °C, p= 1013 hPa) v čase od 8:00-20:00 během 6-měsíčního vegetačního období (duben-září) což bylo použito i pro výpočty indexu v této práci (pro zjednodušení se tedy nepracovalo s globálním zářením ≥ 50 W.m⁻²). Hodnota 40 ppb byla UN/ECE zvolena na základě řízených fumigačních experimentů, protože expozice nad tuto hodnotu už se projevila jako biologicky účinná.

Expoziční index kvantifikuje pouze vnější ozonovou expozici, nikoli efektivní příjem ozonu vegetací. Pro efektivní příjem vegetací je používán výpočet stomatálního toku O₃, s kterým se v této práci ovšem nepracuje.

Expoziční index AOT40F byl počítán dle uvedené rovnice (R12) (Werner, Spranger, 1996)

$$AOT40F = \sum_{i \in V} \sum_{j=1}^n \sum_{k \in D} (c_{ijk} - p) \quad (R12)$$

c_{ijk}	koncentrace O ₃ vyšší než 40 ppb (80 μ g/m ³) v i-tém měsíci, j-tém dni a v k-té hodině
p	prahová hodnota 40 ppb (80 μ g/m ³)
V	množina měsíců vegetační sezóny
D	množina hodin s denním světlem (globální záření ≥ 50 W.m ⁻²)
n	počet dnů v měsíci

Aby se předešlo podhodnocení AOT40F v případě chybějících dat hodinových koncentrací, byl expoziční index ještě přepočten podle rovnice (R13) (Gerosa 2007; Hůnová 2012) na základě počtu dostupných měření.

$$AOT40 = \frac{AOT40_{zav}}{N_{dA}} N_{dT} \quad (R13)$$

kde:

N_{dA} je počet platných dnů dostupných měření;

N_{dT} je celkový počet dní období měření.

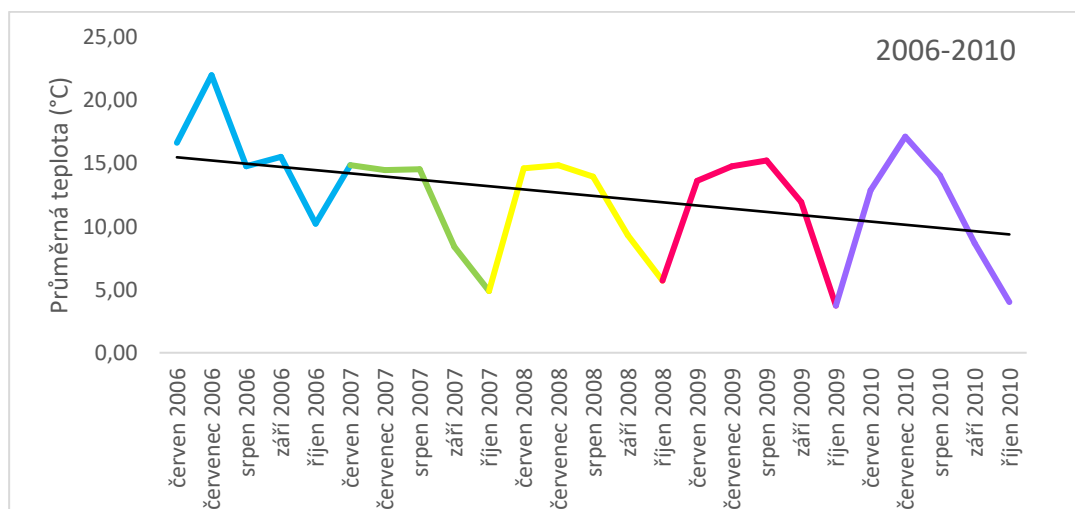
6 Výsledky

6.1 Meteorologické podmínky

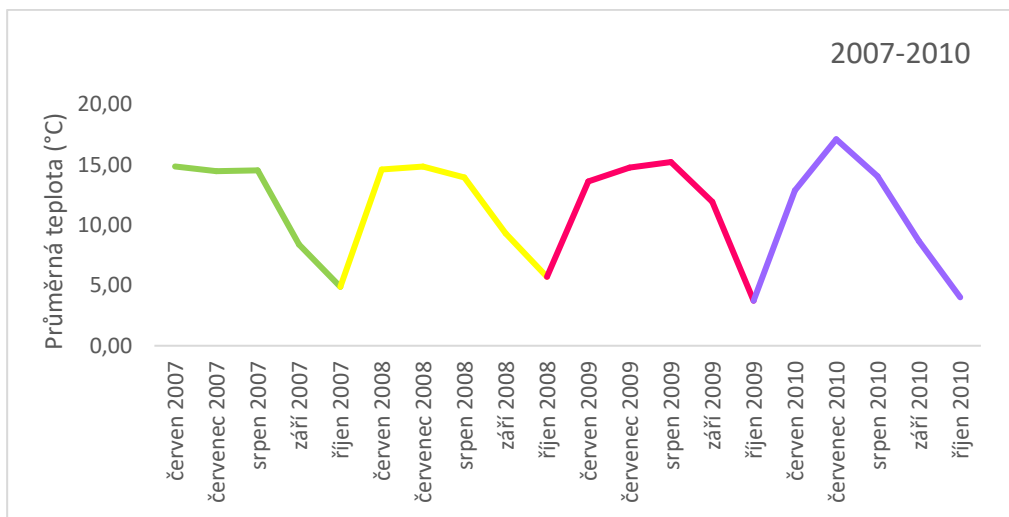
Jednotlivé chody meteorologických podmínek a závislost koncentrací přízemního ozonu na meteorologických podmínkách pro jednotlivé roky 2006-2010 a celé období je uvedena na Obr. 6–15. Průměrné denní hodnoty meteorologických ukazatelů jsou kombinovány s průměrnou denní koncentrací O_3 a komentována možná závislost.

6.1.1 Teplota

Na Obr. 6 je znázorněna průměrná teplota za měsíc během měřeného období za roky 2006-2010. Je zřejmé, že rok 2006 byl mnohem teplejší než ostatní roky. Regresní přímka proložená grafem, tak naznačuje postupně klesající teplotu. Byl to ale výjimečný případ, protože když byl rok 2006 vyjmut (Obr. 7), je už rozeznatelné, že další roky se vyznačují zvyšujícími se teplotními maximy.

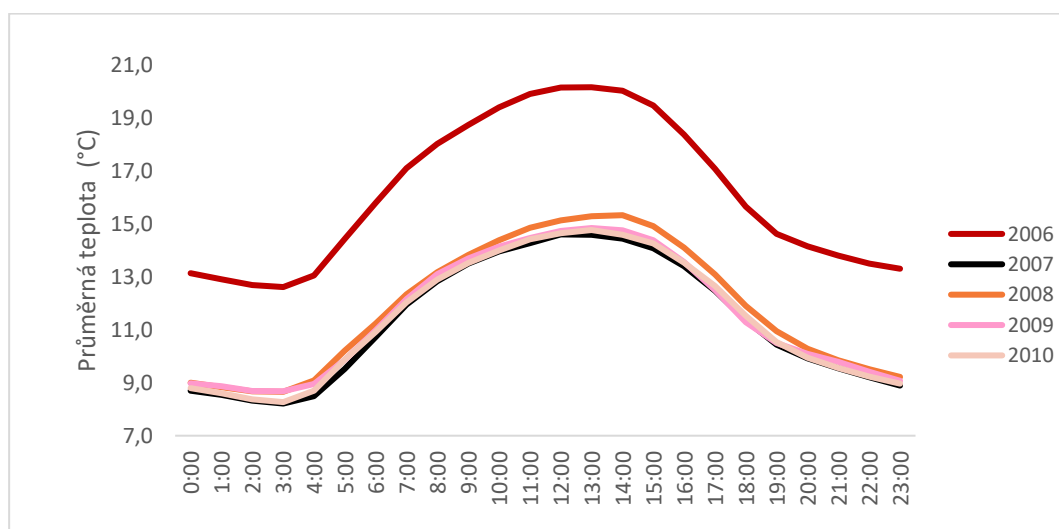


Obr. 6: Průměrná teplota během měřeného období 2006-2010



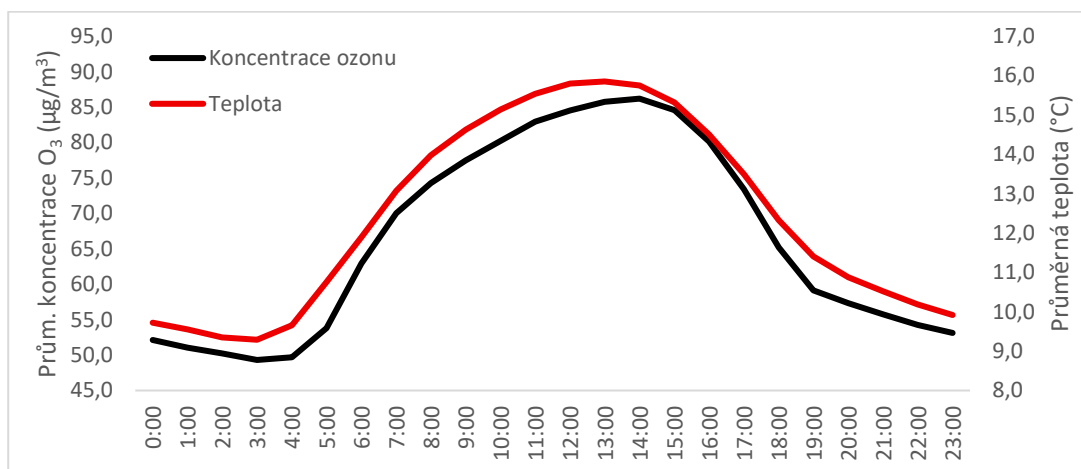
Obr. 7: *Průměrná denní teplota během období 2007-2010 (odstraněn teplý rok 2006)*

Obr. 8 znázorňuje denní chod průměrných teplot. Opět je dobře patrná vyšší teplota v r. 2006. U let 2007-2010 není pozorován žádný významný rozdíl v denních teplotách a dá se usoudit, že jsou téměř totožné. Můžeme sledovat typický růst teploty od 4. hod ranní s maximem kolem 14. hod a nočním minimem. Za měřené období 2006-2010 můžeme sledovat průměrné teploty pohybující se od 8,2 °C (rok 2007) až k 20,2 °C (rok 2006).



Obr. 8: *Denní chod průměrných teplot během jednotlivých let 2006-2010.*

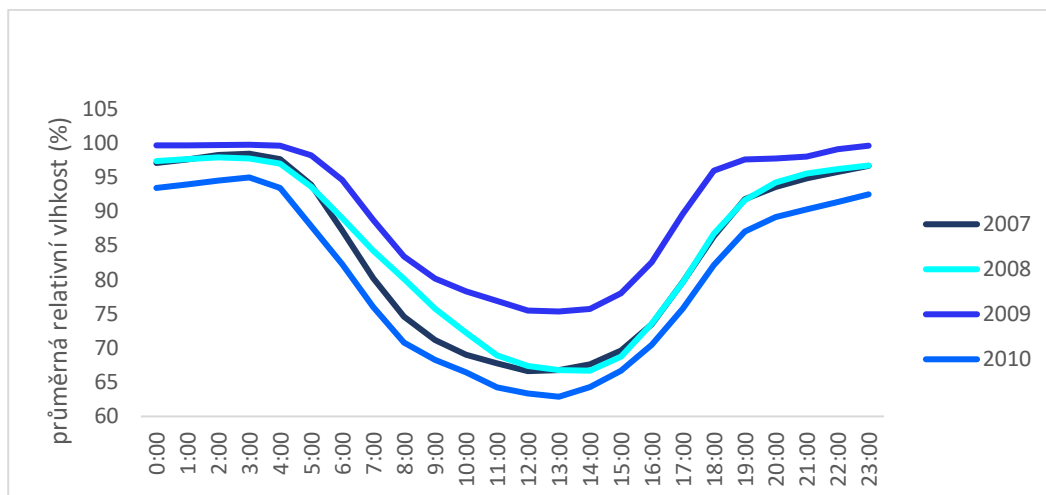
Obr. 9 zobrazuje obdobný průběh průměrné denní teploty a koncentrací O_3 bez výrazného posunu denního maxima i minima.



Obr. 9: *Denní chod průměrné koncentrace přízemního ozonu a průměrné teploty za celé období.*

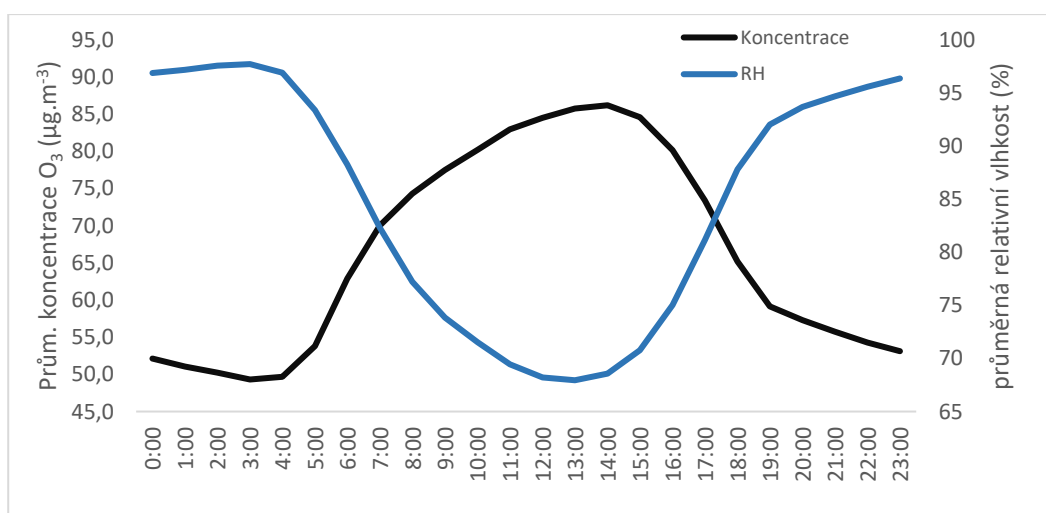
6.1.2 Relativní vlhkost

Data relativní vlhkosti za rok 2006, byla nedostačující. Chyběla více než polovina dat. Z tohoto důvodu byl tento rok vyřazen z analýz zahrnujících relativní vlhkost. Na Obr. 10 je zobrazena obrácená křivka k dennímu chodu průměrné teploty a dennímu chodu dopadajícího globálního záření. Minimum můžeme pozorovat během poledních hodin. Relativní vlhkost se během nočních hodin často pohybuje na hranici 100 %. Rok 2009 se vyznačoval vyšší průměrnou vlhkostí, zatímco nejnižší vlhkost můžeme pozorovat v roce 2010.



Obr. 10: *Denní chod průměrných hodnot relativní vlhkosti během jednotlivých let 2007-2010.*

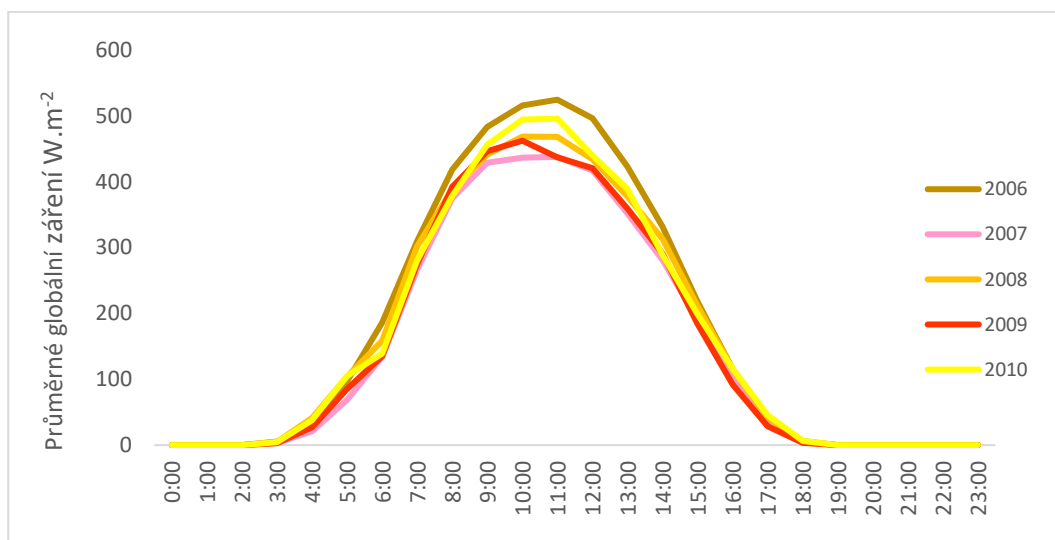
Na Obr. 11 je vynesena křivka průměrné koncentrace O_3 proti křivce denního chodu relativní vlhkosti. Obrázek zobrazuje obdobné křivky s opačným chodem. Minimum průměrné relativní vlhkosti je patrné kolem 13.-14. hod, kdy je také koncentrace O_3 nejvyšší.



Obr. 11: *Denní chod průměrné koncentrace přízemního ozonu a průměrné relativní vlhkosti za celé období.*

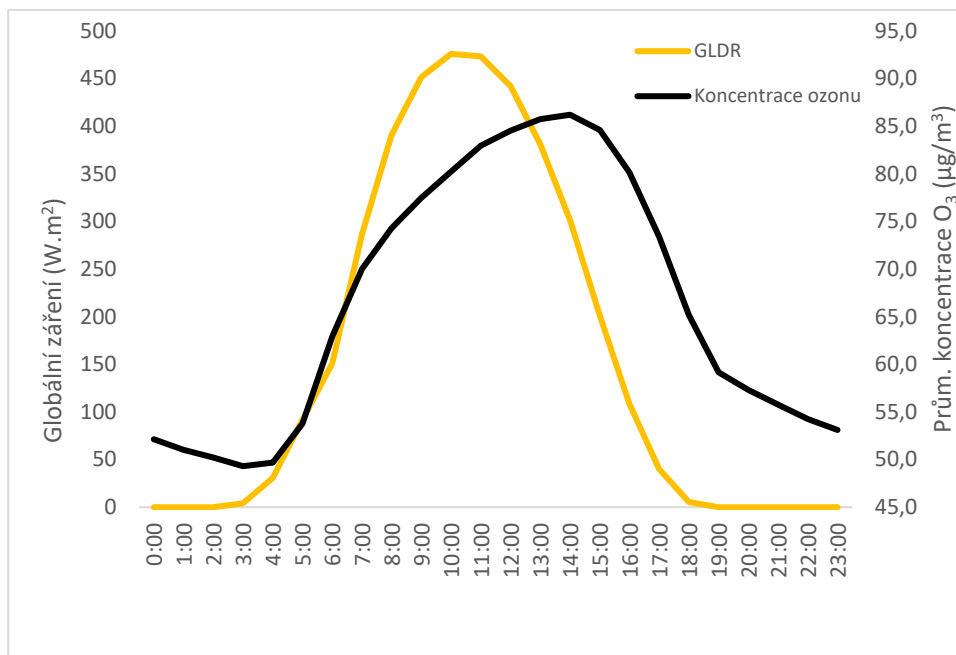
6.1.3 Globální záření

Na Obr. 12 je znázorněno maximum dopadajícího globálního záření kolem 11. hod dopolední. Ve srovnání s grafy teploty není tak zřejmý rozdíl v roce 2006 oproti ostatním rokům. Průměrného dopadajícího záření bylo v roce 2006 nejvíce, ale rozdíl s ostatními roky je mnohem nižší, než můžeme pozorovat např. u denního chodu teploty. Průměrně nejméně záření dopadalo v roce 2007.



Obr. 12: *Denní chod průměrných hodnot dopadajícího globálního záření v jednotlivých letech 2006-2010.*

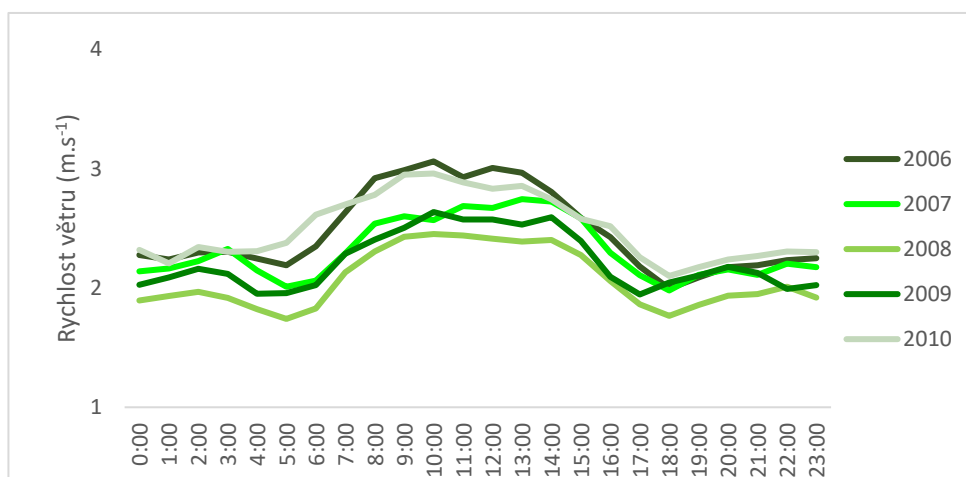
Při vzniku O_3 trvá určitou dobu, než je dostatek záření, aby došlo k fotochemickým reakcím. Proto můžeme na Obr. 13 zaznamenat opožděné maximum křivky koncentrace O_3 oproti křivce dopadajícího globálního záření. Maximum dopadajícího záření můžeme určit už kolem 10.-11. hod, zatímco maximum koncentrace O_3 je rozeznatelné až od 14. hod.



Obr. 13: *Denní chod koncentrace přízemního ozonu spolu s průměrnou hodnotou dopadajícího globálního záření za celé období*

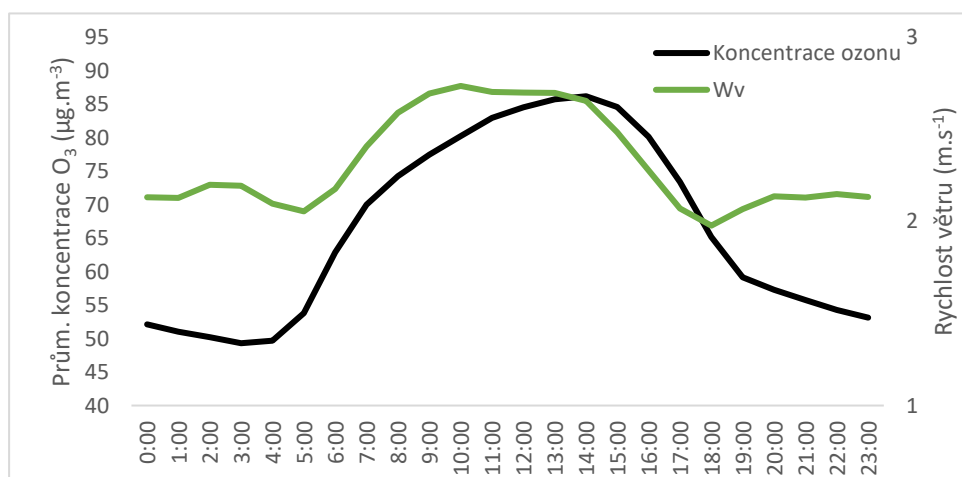
6.1.4 Rychlost větru

Na Obr. 14 jsou zobrazeny nevyhlazené křivky průměrné rychlosti větru oproti ostatním meteorologickým ukazatelům, stále je ale rozeznatelný jistý denní chod. Maximální naměřená rychlost větru dosáhla hodnoty 13 m.s^{-1} a minimální hodnota byla 0 m.s^{-1} . Průměrná rychlost větru za celé měřené období 2006-2010 byla 2 m.s^{-1} . V letech 2006 až 2009 byla průměrná rychlost větru 2 m.s^{-1} . V roce 2010 byla průměrná rychlost větru vyšší a to 3 m.s^{-1} .



Obr. 14: *Denní chod průměrných hodnot rychlosti větru v jednotlivých letech 2006-2010.*

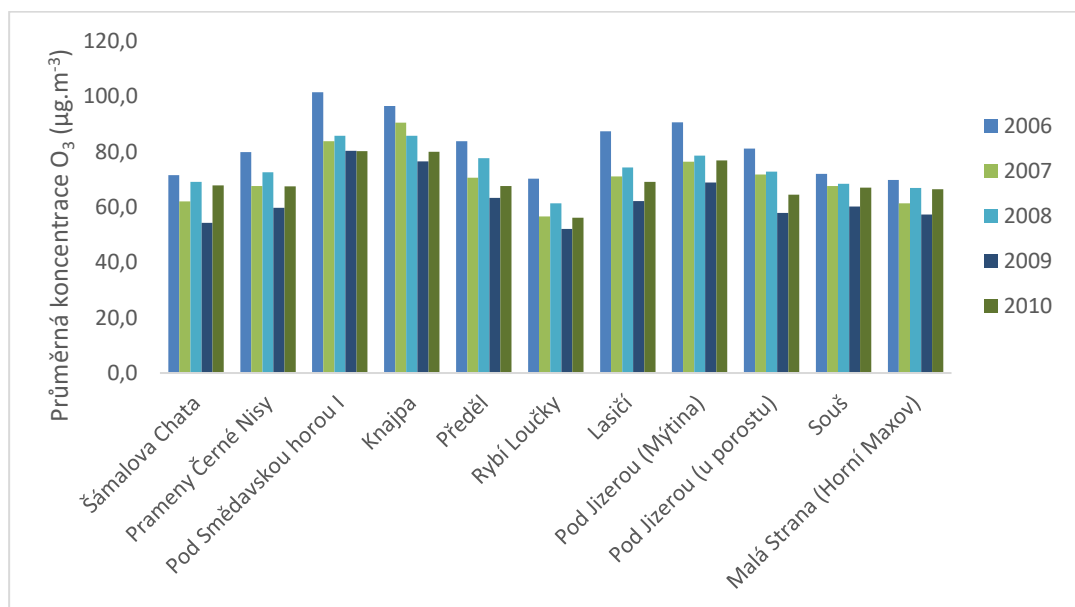
Křivka průměrné rychlosti větru a průměrné koncentrace O_3 na Obr. 15 není zcela v souladu s obecně přijímaným faktem, že koncentrace O_3 je vyšší s klesající rychlostí větru.



Obr. 15: *Denní chod koncentrace přízemního ozonu spolu s průměrnou hodnotou rychlosti větru za celé období*

6.2 Imisní koncentrace ozonu z pasivní dozimetrie a AIM

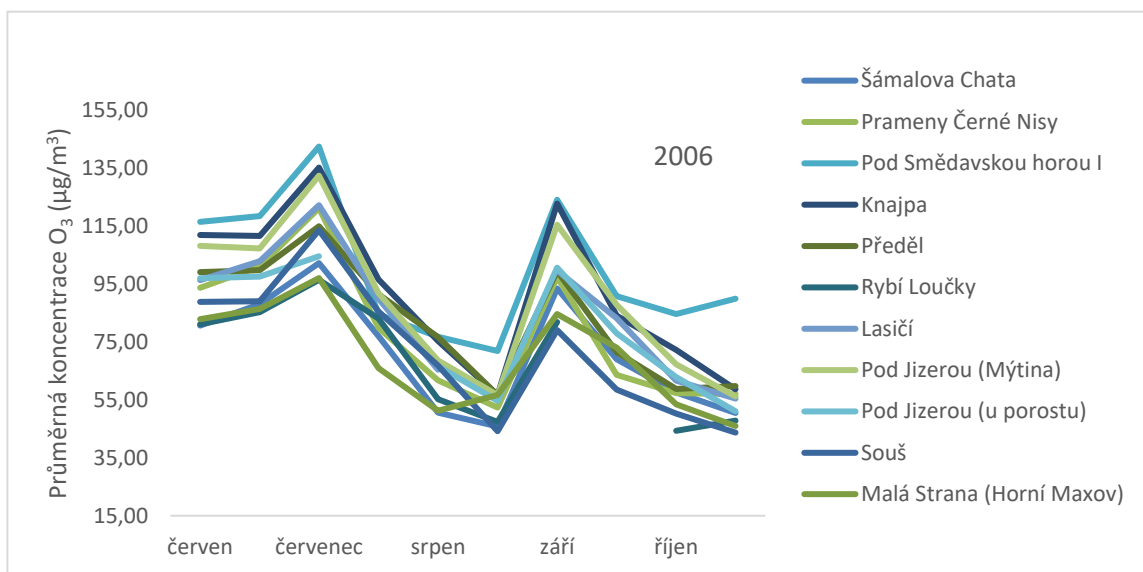
Obr. 16 znázorňuje průměrné koncentrace přízemního ozonu z pasivních dozimetrů během let 2006-2010 na jednotlivých lokalitách měření. Vzhledem k předchozím grafům meteorologických dat, bylo možné předpokládat, že rok 2006 se bude vyznačovat taktéž nejvyššími hodnotami koncentrací O_3 , přičemž tato úvaha se potvrdila. Nejnížší naměřené koncentrace můžeme pozorovat v roce 2009. Průměrné koncentrace O_3 za roky 2007, 2008 a 2010 se lišily jen v rámci jednotek. Nejvyšší průměrné koncentrace O_3 ($101,5 \mu g.m^{-3}$) bylo dosaženo v roce 2006 na lokalitě Pod Smědavskou horou I. Naopak nejnižší průměrné koncentrace O_3 ($54,3 \mu g.m^{-3}$) bylo dosaženo v roce 2009 na lokalitě Rybí Loučky. Celkově nejvyššími koncentracemi O_3 se vyznačovaly lokality Pod Smědavskou horou I a Knajpa. Nejnižší koncentrace O_3 byly naměřeny na lokalitě Rybí Loučky.



Obr. 16: Průměrné koncentrace O_3 z pasivních dozimetrů za měřené roky 2006-2010 na jednotlivých lokalitách.

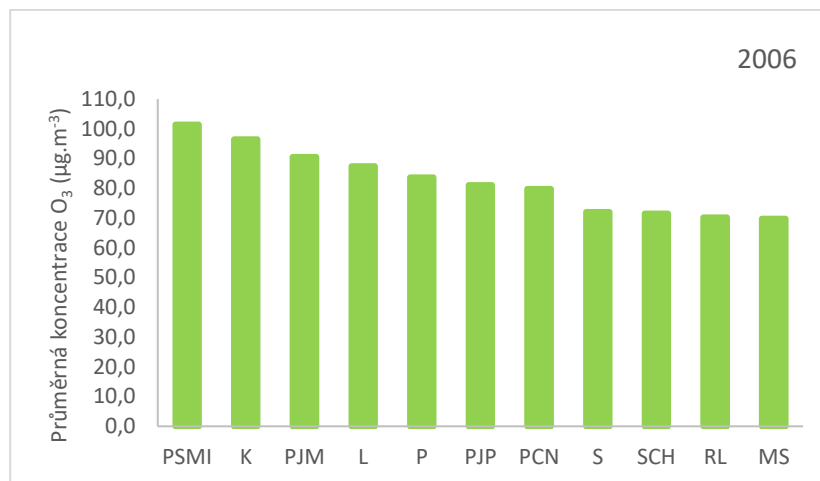
Obr. 17 znázorňuje průběh koncentrací O_3 ze všech lokalit měřených dozimetrem v 11 termínech měření během roku 2006. Nejnižší průměrná 14denní koncentrace ($43,7 \mu g.m^{-3}$) byla naměřena na stanici Souš v termínu 19.10.-31.10.2006 a nejvyšší koncentrace ($142,6 \mu g.m^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Pod Smědavskou horou I v termínu

13.7.-27.7.2006. Na grafu můžeme identifikovat 2 maxima během července a během září. V srpnu koncentrace klesly a pohybovaly se na úrovni říjnových.



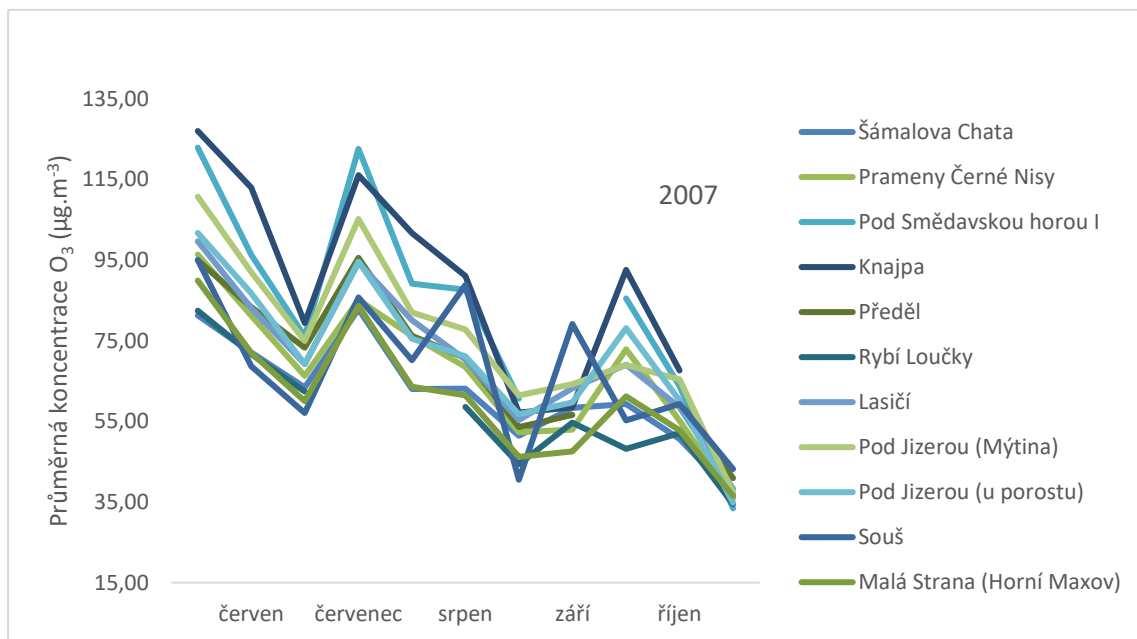
Obr. 17: *Průběh 14denních koncentrací přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách pasivní dozimetrie během měřeného období od června do října 2006.*

Na Obr. 18 je znázorněna hodnota průměrné 14denní koncentrace O_3 na jednotlivých lokalitách za celé měřené období od 1.6.-31.10.2006. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšší po nejnižší. Nejvyšší průměrné koncentrace ($101,5 \mu g \cdot m^{-3}$) bylo dosaženo na lokalitě Pod Smědavskou horou I. Nejnižší průměrná koncentrace ($69,8 \mu g \cdot m^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Malá Strana (Horní Maxov).



Obr. 18: *Průměrné koncentrace přízemního ozonu za celé měřené období pasivními dozimetry od června do října 2006, seřazeno od nejvyšší hodnoty po nejnižší.*

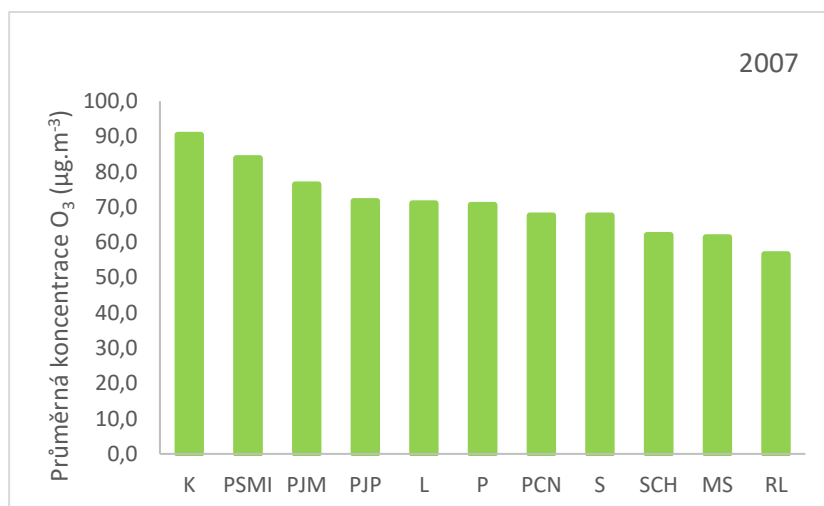
Obr. 19 znázorňuje průběh koncentrací O₃ ze všech lokalit měřených dozimetry v 11 termínech měření za rok 2007. Nejnížší průměrná 14denní koncentrace (33,4 µg.m⁻³) byla naměřena na stanici Pod Smědavskou horou I v termínu 18.10-1.11.2007 a nejvyšší koncentrace (127,1 µg.m⁻³) byla naměřena na lokalitě Knajpa v termínu 4.6.-14.6.2007. Na grafu můžeme pozorovat klesající koncentrace O₃ směrem k říjnu, kdy pomalu ubývá dopadajícího globálního záření. Sledujeme náhlý pokles z maximálních hodnot koncem června, po kterém následuje opět nárůst během července.



Obr. 19: *Průběh 14denních koncentrací přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách pasivní dozimetrie během měřeného období od června do listopadu 2007.*

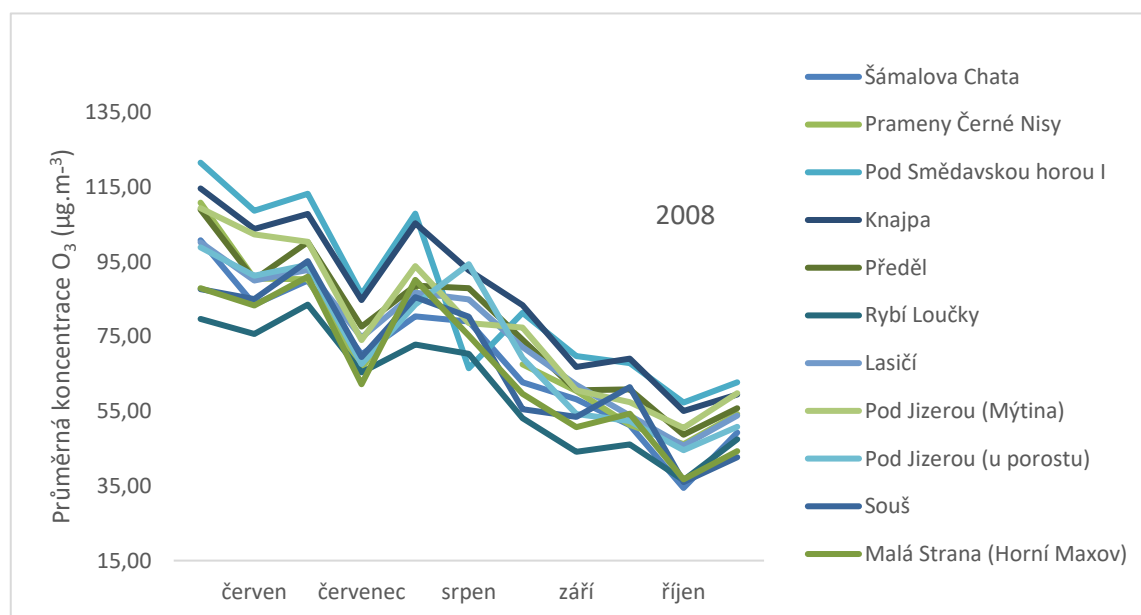
Na Obr. 20 je znázorněna hodnota průměrné 14denní koncentrace O_3 na jednotlivých lokalitách za měřené období od 4.6.-1.11.2007. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšší po nejnižší. Nejvyšší průměrné koncentrace ($90,4 \mu\text{g.m}^{-3}$) bylo dosaženo na lokalitě Knajpa. Nejnižší průměrná koncentrace ($56,6 \mu\text{g.m}^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Rybí Loučky.

Obr. 20: *Průměrné koncentrace přízemního ozonu za celé měřené období pasivními*



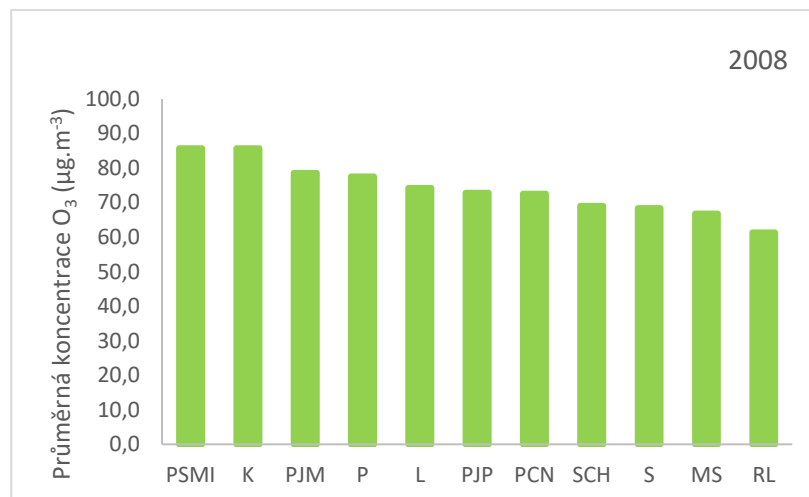
dozimetrie od června do listopadu 2007, seřazeno od nejvyšší hodnoty po nejnižší.

Obr. 21 znázorňuje průběh koncentrací O_3 ze všech lokalit měřených dozimetry v 11 termínech měření za rok 2008. Nejnižší průměrná 14denní koncentrace ($34,5 \mu g.m^{-3}$) byla naměřena na stanici Šámalova Chata v termínu 2.10-16.10.2008 a nejvyšší koncentrace ($121,5 \mu g.m^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Pod Smědavskou horou I v termínu 29.5.-12.6.2008. Na grafu je vidět postupný pokles koncentrace O_3 během měřených termínů s maximem na počátku měření a minimálními hodnotami během října.



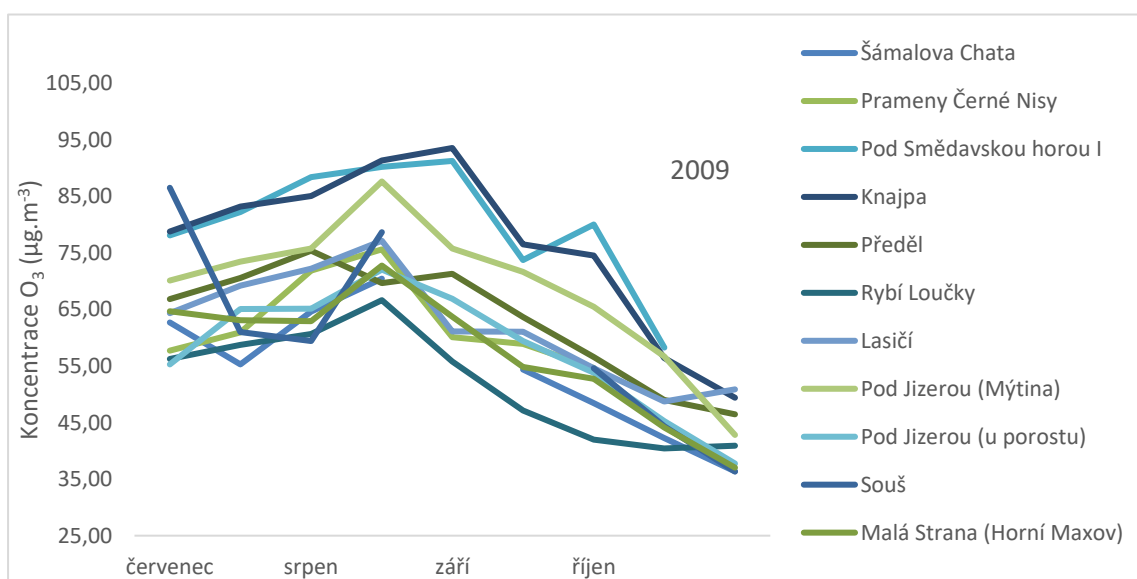
Obr. 21: *Průběh 14denních koncentrací přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách pasivní dozimetrie během měřeného období od května do října 2008.*

Na Obr. 22 je znázorněna hodnota průměrné 14denní koncentrace O_3 na jednotlivých lokalitách za měřené období od 29.5.-29.10.2008. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšší po nejnižší. Nejvyšší průměrné koncentrace ($85,75 \mu g.m^{-3}$) bylo dosaženo na lokalitě Pod Smědavskou horou I. Nejnižší průměrná koncentrace ($61,35 \mu g.m^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Rybí Loučky.



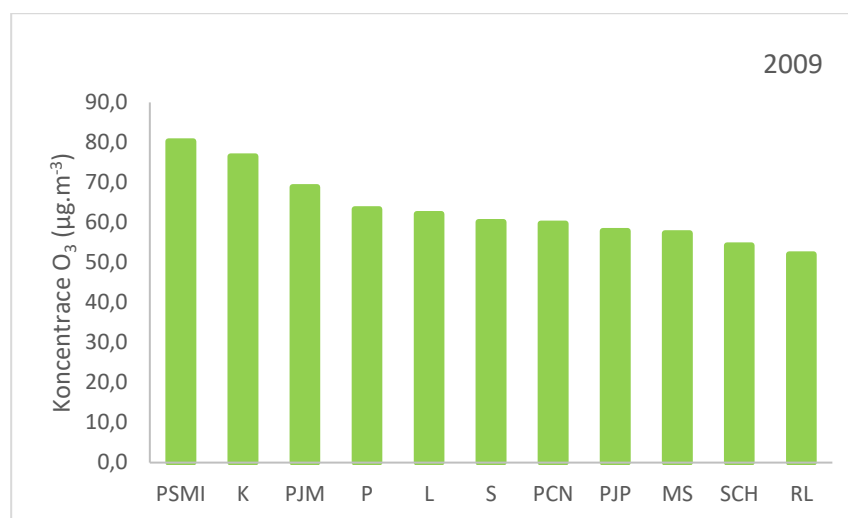
Obr. 22: Průměrné koncentrace přízemního ozonu za celé měřené období pasivními dozimetry od května do října 2008, seřazeno od nejvyšší hodnoty po nejnižší.

Obr. 23 znázorňuje průběh koncentrací O₃ ze všech lokalit měřených dozimetry v 9 termínech měření za rok 2009. Nejnižší průměrná 14denní koncentrace (36,33 µg.m⁻³) byla naměřena na stanici Souš v termínu 8.10-1.11.2009 a nejvyšší koncentrace (93,56 µg.m⁻³) byla naměřena na lokalitě Knajpa v termínu 13.8.-27.8.2009. Můžeme sledovat nárůst koncentrace O₃ během srpna a září s postupným poklesem až do 1. listopadu.



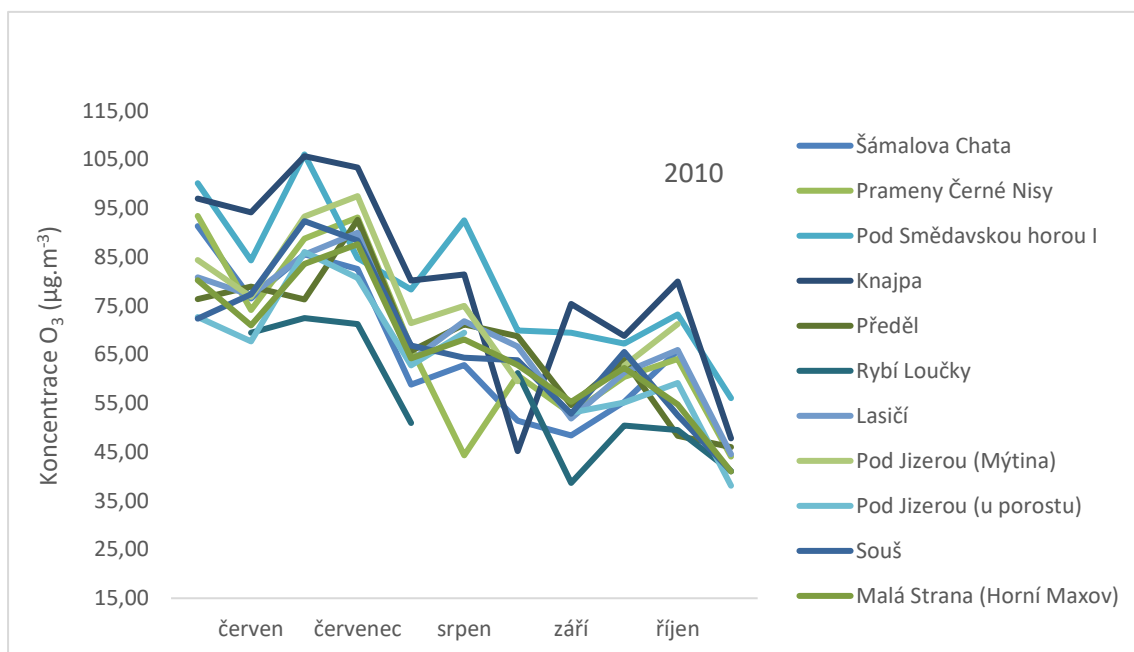
Obr. 23: Průběh 14denních koncentrací přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách pasivní dozimetrie během měřeného období od června do listopadu 2009.

Na Obr. 24 je znázorněna hodnota průměrné 14denní koncentrace O_3 na jednotlivých lokalitách za měřené období od 18.6.-1.11.2009. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšší po nejnižší. Nejvyšší průměrné koncentrace ($80,28 \mu\text{g.m}^{-3}$) bylo dosaženo na lokalitě Pod Smědavskou horou I. Nejnižší průměrná koncentrace ($52,07 \mu\text{g.m}^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Rybí Loučky.



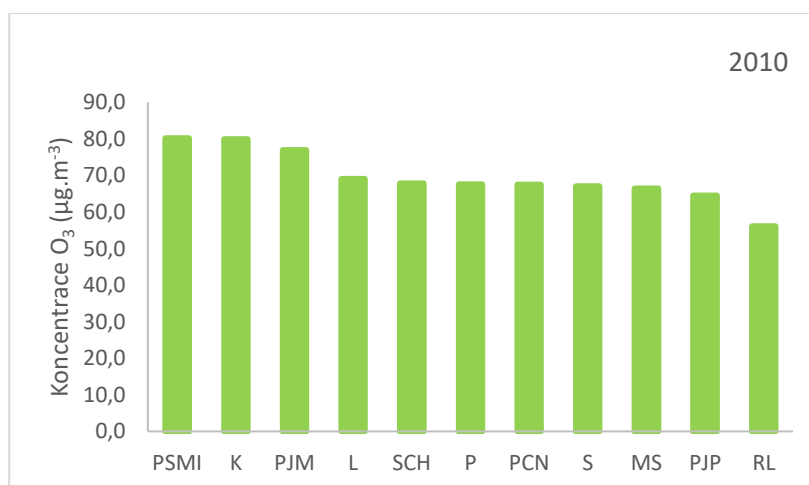
Obr. 24: *Průměrné koncentrace přízemního ozonu za celé měřené období pasivními dozimetry od června do listopadu 2009, seřazeno od nejvyšší hodnoty po nejnižší.*

Obr. 25 znázorňuje průběh koncentrací O_3 ze všech lokalit měřených dozimetry v 11 termínech měření za rok 2010. Nejnižší průměrná 14denní koncentrace ($38,1 \mu\text{g.m}^{-3}$) byla naměřena na stanici Pod Jizerou (u porostu) v termínu 15.10.-30.10.2010 a nejvyšší koncentrace ($106,1 \mu\text{g.m}^{-3}$) byla naměřena na lokalitě Pod Smědavskou horou I v termínu 25.6.-9.7.2010. Můžeme sledovat postupný pokles koncentrace směrem od června do října. Maxima je dosaženo na přelomu června a července.



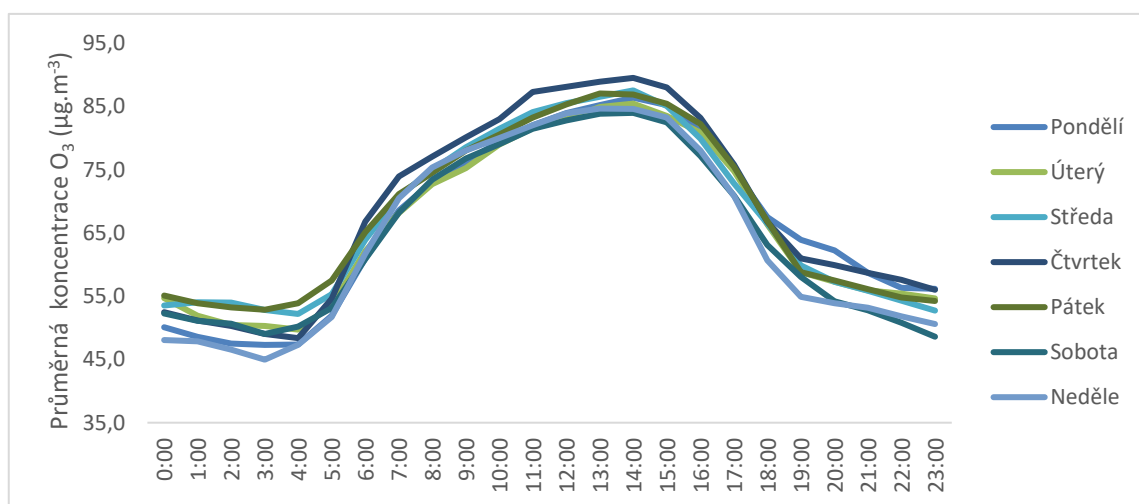
Obr. 25: *Průběh 14denních koncentrací přízemního ozonu na jednotlivých lokalitách pasivní dozimetrie během měřeného období od května do října 2010.*

Na Obr. 26 je znázorněna hodnota průměrné 14denní koncentrace O₃ na jednotlivých lokalitách za měřené období od 28.5.-30.10.2010. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšší po nejnižší. Nejvyšší průměrné koncentrace (80,2 µg.m⁻³) bylo dosaženo na lokalitě Pod Smědavskou horou I. Nejnižší průměrná koncentrace (56,1 µg.m⁻³) byla naměřena na lokalitě Rybí Loučky.



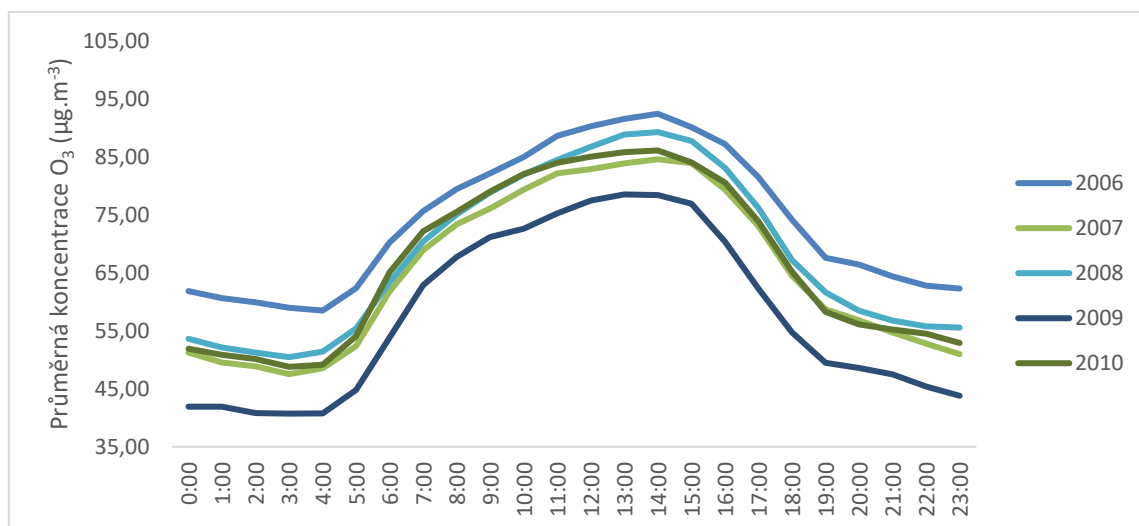
Obr. 26: *Průměrné koncentrace přízemního ozonu za celé měřené období pasivními dozimetry od května do října 2010, seřazeno od nejvyšší hodnoty po nejnižší.*

Na Obr. 27 můžeme pozorovat typickou zvonovitou křivku pro koncentraci O_3 měřenou automatizovanou stanicí během dne. Průměrné koncentrace jednotlivých dní v týdnu se od sebe výrazně neliší. Maxima koncentrace O_3 je dosaženo v odpoledních hodinách kolem 14. hod.



Obr. 27: *Denní chod průměrné koncentrace O_3 z AIM na stanici Souš za měřené období 2006-2010 v jednotlivé dny v týdnu.*

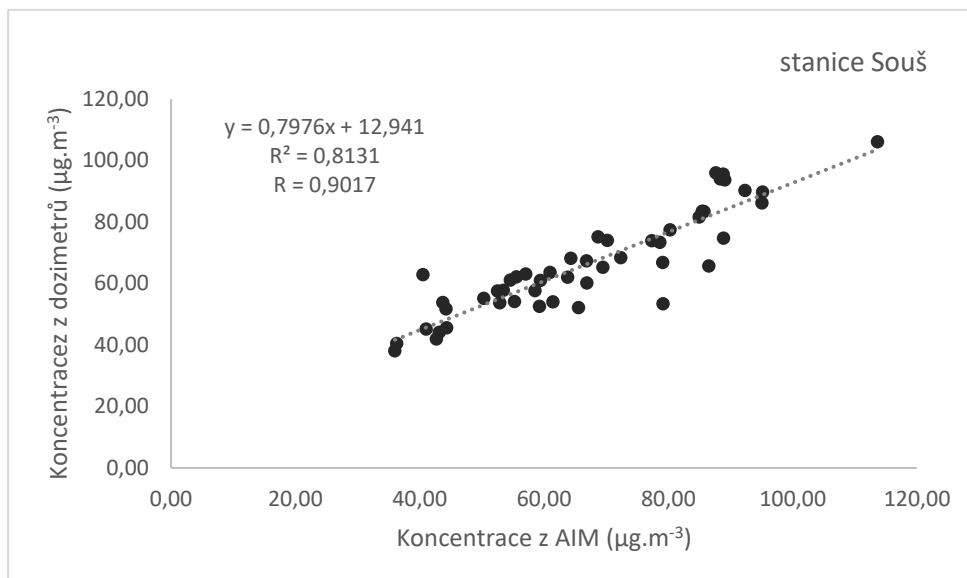
Obr. 28 znázorňuje rozdíl mezi denními chody průměrných koncentrací O_3 měřených na stanici AIM Souš během jednotlivých let. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v roce 2006, obdobně tomu bylo u pasivních dozimetrů (Obr. 16). Stejně tak odpovídá nejnižší naměřené koncentrace během roku 2009. roky 2007, 2008 a 2010 mají opět velmi podobný průběh imisních koncentrací O_3 .



Obr. 28: *Denní chod průměrné koncentrace O₃ z AIM na stanici Souš v jednotlivých letech.*

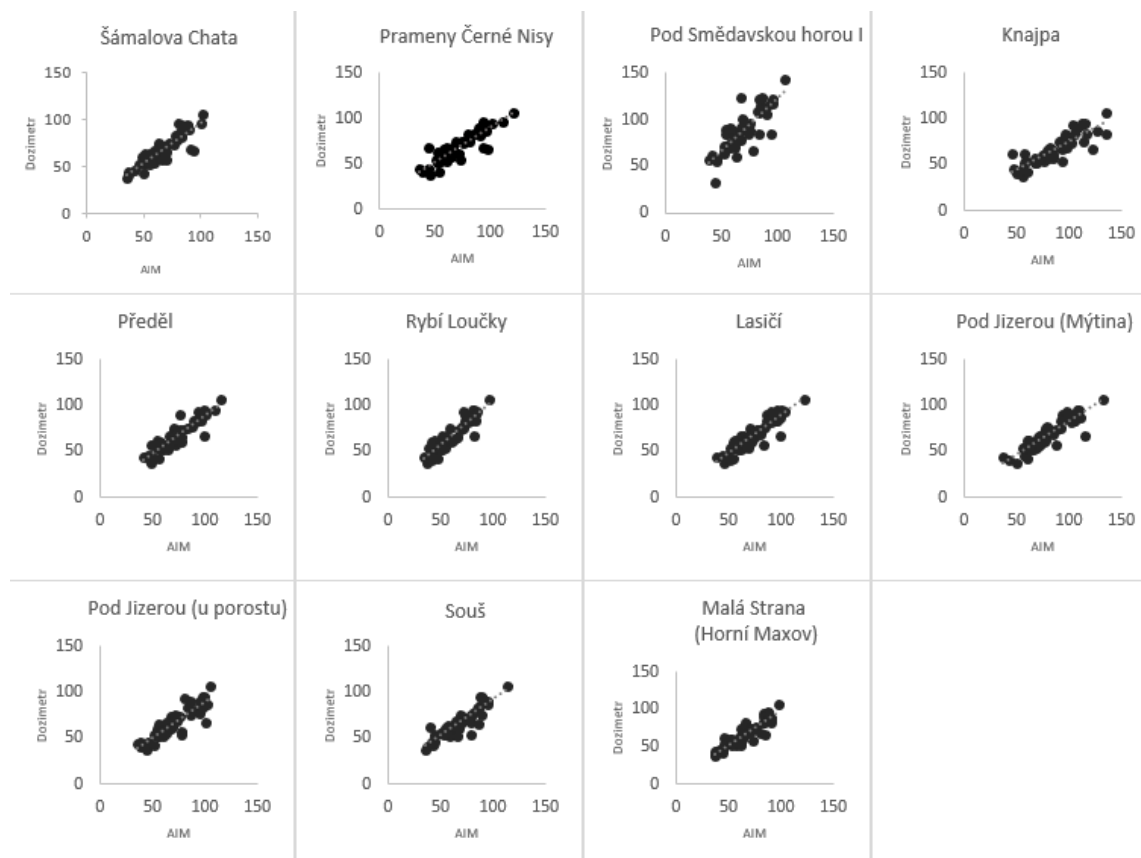
6.3 Regresní a korelační analýza

Správnost měření byla ověřena pomocí bodového grafu, kde byly vyneseny 14denní hodnoty koncentrací O₃ získané z pasivní dozimetrie a vypočtené 14denní průměrné hodnoty koncentrací ze AIM na stanici Souš. Tato stanice byla použita jako kontrolní lokalita, jelikož zde byl umístěn pasivní dozimetr v těsné blízkosti automatické měřicí stanice. Korelační koeficient ($r=0,90$) na Obr. 29 se blíží k hodnotě 1, což značí relativně vysokou správnost naměřených koncentrací.



Obr. 29: Bodový graf průměrných 14denních koncentrací z pasivních dozimetrů a AIM za měřené období 2006-2010

Na Obr. 30, jsou průměrné koncentrace O_3 z pasivních dozimetrů za celé měřené období 2006-2010 vyneseny spolu s průměrnou koncentrací ze stanice AIM. Je zřejmé, že výsledky z obou metod měření si odpovídají i přesto, že některé měřící lokality byly od stanice AIM Souš značně vzdáleny. Na ose x je uvedena vypočtená průměrná 14denní hodnota z hodinových koncentrací stanice AIM. Na ose y jsou uvedeny průměrné koncentrace z dozimetrů. Nejvýraznější shoda koncentrací se stanicí Souš je na lokalitě Rybí Loučky, kde je nejvyšší koeficient determinace ($R^2=0,82$). Nejnížší shodu naopak můžeme pozorovat u lokality Pod Smědavskou horou I ($R^2=0,67$).



Obr. 30: Grafy lineární regrese jednotlivých lokalit měření pasivními dozimetry. Na ose x je vypočtená průměrná 14denní koncentrace O_3 z AIM a na ose y je průměrná koncentrace O_3 získána z dozimetrů.

V tabulce 7 je zobrazeno, jak mezi sebou korelují naměřené hodnoty průměrných 14denních koncentrací z pasivních dozimetrů na jednotlivých lokalitách měření porovnané s ostatními lokalitami. Korelační koeficient r neklesá pod hodnotu 0,80, což značí velmi dobrou shodu mezi samotnými lokalitami mezi sebou. P-hodnota (Tab. 8) se v žádném z případů srovnání neblíží k hladině $\alpha=0,05$.

Tab. 7: *Matice korelačního koeficientu r pro jednotlivé lokality porovnané mezi sebou*

	Korelační koeficient r										
	K	L	MS	PJM	PJP	PSMI	PCN	P	RL	S	SCH
K	1	0,97	0,94	0,97	0,96	0,93	0,95	0,92	0,95	0,88	0,93
L	0,97	1	0,94	0,99	0,97	0,94	0,98	0,96	0,97	0,87	0,96
MS	0,94	0,94	1	0,94	0,92	0,89	0,94	0,91	0,94	0,92	0,94
PJM	0,97	0,99	0,94	1	0,98	0,94	0,98	0,94	0,96	0,86	0,94
PJP	0,96	0,97	0,92	0,98	1	0,93	0,96	0,94	0,95	0,83	0,92
PSMI	0,93	0,94	0,89	0,94	0,93	1	0,93	0,90	0,91	0,81	0,90
PCN	0,95	0,98	0,94	0,98	0,96	0,93	1	0,95	0,95	0,85	0,96
P	0,92	0,96	0,91	0,94	0,94	0,90	0,95	1	0,95	0,84	0,91
RL	0,95	0,97	0,94	0,96	0,95	0,91	0,95	0,95	1	0,88	0,94
S	0,88	0,87	0,92	0,86	0,83	0,81	0,85	0,84	0,88	1	0,85
SCH	0,93	0,96	0,94	0,94	0,92	0,90	0,96	0,91	0,94	0,85	1

Tab. 8: *Matice p -hodnoty pro korelace jednotlivých stanic mezi sebou*

	p -hodnota										
	K	L	MS	PJM	PJP	PSMI	PCN	P	RL	S	SCH
K		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
L	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
MS	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PJM	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PJP	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PSMI	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
PCN	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
P	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001
RL	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001	<0,0001
S	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		<0,0001
SCH	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	

V tabulce 9 jsou uvedeny korelační koeficienty r , které poukazují na možný vztah meteorologických podmínek mezi sebou. Můžeme pozorovat pozitivní vztah mezi teplotou T a globálním zářením (GLRD) a negativní vztah mezi teplotou a relativní vlhkostí (RH). Nejmenší vztah naopak můžeme pozorovat s denní dobou (hodina). Nejsilnější vztah meteorologických podmínek spolu s daty hodinových koncentrací O_3 můžeme sledovat u T ($r = 0,73$), RH ($r = -0,71$), a GLRD ($r = 0,53$). Nejslabší vztah pozorujeme u rychlosti větru (W_v) a denní doby. Nejsilnější vztah meteorologických

podmínek a průměrných koncentrací O_3 z pasivních dozimetrů sledujeme postupně s klesající hodnotou korelačního koeficientu u T ($r = 0,59$), RH ($r = -0,23$), GLRD ($r = 0,20$) a nejnižšími vztahy s Wv ($r = 0,04$) a denní dobou ($r = 0,01$).

Tab. 9: *Matice korelačního koeficientu r koncentrace O_3 z pasivních dozimetrů a meteorologických podmínek*

	Passive O_3	GLRD	T	RH	Wv	Hodina	AIM
Passive O_3	1	0,20	0,59	-0,23	0,04	0,01	0,46
GLRD	0,20	1	0,51	-0,67	0,07	-0,08	0,53
T	0,59	0,51	1	-0,59	-0,04	0,09	0,73
RH	-0,23	-0,67	-0,59	1	-0,02	-0,09	-0,71
Wv	0,04	0,07	-0,04	-0,02	1	-0,01	0,11
Hodina	0,01	-0,09	0,09	-0,09	-0,01	1	0,11
AIM	0,46	0,53	0,73	-0,71	0,11	0,11	1

V tabulce 10 jsou uvedeny Variační inflační faktory vypočtené pro model vícenásobné regrese. Možné problémy s multikolinearitou můžeme sledovat u některých nezávislých proměnných jako je GLRD, RH a T. Nicméně ve zvolené metodice práce Krupa et al. (2003) nebyla multikolinearita řešena a při zvolené kritické hodnotě $VIF > 5$, která značí, že jsou nezávislé proměnné závislé mezi sebou, nebyla významná multikolinearita potvrzena. Jednotlivé nezávislé proměnné byly z důvodu statisticky nevýznamných výsledků (p-hodnota) z modelů postupně odstraňovány, což mimo jiné souviselo i s VIF faktorem, aby se dosáhlo nejvyššího možného koeficientu determinace modelu.

Tab. 10: *Analýza variačního inflačního faktoru (VIF) jednotlivých nezávislých proměnných*

VIF	2006	2007	2008	2009	2010
GLRD	2,82	2,91	2,22	2,33	1,52
Hodina	1,07	1,08	1,08	1,05	1,05
Pass. O_3	1,72	1,56	1,64	1,95	1,88
RH	2,81	3,30	2,27	2,53	1,79
T	2,65	2,70	2,85	2,77	2,48
Wv	1,06	1,10	1,05	1,04	1,05

Predikční rovnice multilineární regrese byly vypracovány z výstupu, který model poskytuje (uvedeno níže v Tab. 11, Tab.12, Tab. 13, Tab. 14, Tab. 15). Pro každý rok 2006-2010 byl vypracován nový model, ve kterém se kombinovaly nezávislé proměnné meteorologických dat spolu s velmi důležitým prediktorem-koncentrace O_3 z pasivních dozimetřů ze stanice Souš. Vzhledem k jeho důležitosti byla uvažována kvadratická závislost, což znamená, že se pracovalo s jeho prvním a druhým stupněm síly, což vytvořilo polynom druhého řádu, nikoliv jednoduchou závislost, jak již bylo už výše potvrzeno v několika dalších uvedených pracích. Odhadované hodnoty pro predikční rovnici jsou uvedeny ve sloupci Odhad.

V roce 2006 (Tab. 11) byl vysledován významný vliv teploty a rychlosti větru na predikci hodinových koncentrací. Naopak nevýznamný vliv byl potvrzen u globálního záření a jak již bylo uvedeno, relativní vlhkost v tomto roce nebyla vůbec použita z důvodu chybějících dat.

Tab. 11: *Statistický výstup modelu vícenásobné regresní analýzy pro rok 2006. Proměnné seřazeny podle klesající t-hodnoty.*

Rok 2006	Odhad	Std.error	t-hodnota	p-hodnota	První člen rovnice
T	3,69	0,07	50,5	<2e-16	24,67
W_v	4,13	0,21	19,33	<2e-16	
Pass.O₃²	7,81e-3	7,41e-4	10,51	<2e-16	
Pass.O₃	-0,94	0,11	-8,55	<2e-16	
Hodina	0,19	0,05	3,94	8,23e-5	

V roce 2007 (Tab. 12) měla teplota opět největší vliv na predikci hodinových koncentrací spolu s relativní vlhkostí a rychlostí větru. Denní doba byla z modelu odstraněna.

Tab. 12: *Statistický výstup modelu vícenásobné regresní analýzy pro rok 2007. Proměnné seřazeny podle klesající t-hodnoty.*

Rok 2007	Odhad	Std.error	t-hodnota	p-hodnota	První člen rovnice
T	2,50	0,07	34,46	<2e-16	91,64
RH	-0,70	0,02	-29,13	<2e-16	
Wv	3,47	0,15	22,43	<2e-16	
GLRD	-0,01	1,91e-3	-7,61	3,62e-14	
Pass.O₃²	3,04e-4	1,44e-4	-2,10	0,03	
Pass.O₃	-0,17	0,14	-1,23	0,04	

V roce 2008 (Tab. 13) byla nejvyšší míra vlivu prokázána u relativní vlhkosti, následovaná teplotou a druhou mocninou koncentrace O₃ z pasivních dozimetrů. Z této predikce byla odstraněna proměnná globálního záření.

Tab. 13: *Statistický výstup modelu vícenásobné regresní analýzy pro rok 2008. Proměnné seřazeny podle klesající t-hodnoty.*

Rok 2008	Odhad	Std.error	t-hodnota	p-hodnota	První člen rovnice
RH	-0,62	0,02	-32,76	<2e-16	76,46
T	1,86	0,08	24,41	<2e-16	
Pass.O₃²	3,08e-3	1,34e-4	22,96	<2e-16	
Wv	2,32	0,2	11,58	<2e-16	
Hodina	0,09	0,04	2,42	0,02	
Pass.O₃	-0,01	0,12	-0,12	3,11e-3	

V roce 2009 (Tab. 14) měla nejvyšší vliv na predikci relativní vlhkost spolu s teplotou a rychlostí větru. Z tohoto modelu nebyla odstraněna žádná proměnná, jelikož odstranění první mocniny koncentrace O₃ zhoršilo model.

Tab. 14: Statistický výstup modelu vícenásobné regresní analýzy pro rok 2009. Proměnné seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Rok 2009	Odhad	Std.error	t-hodnota	p-hodnota	První člen rovnice
RH	-0,57	0,04	-16,20	<2e-16	93,43
T	1,66	0,11	14,87	<2e-16	
Wv	1,48	0,19	7,98	2,24e-15	
Hodina	0,25	0,05	4,90	4,38e-3	
GLRD	0,01	2,41e-3	4,75	2,13e-6	
Pass.O₃²	4,90e-3	1,72e-3	2,85	4,38e-3	
Pass.O₃	-0,5	0,22	-2,24	0,03	

V roce 2010 (Tab. 15) můžeme sledovat nejvyšší t-hodnotu u relativní vlhkosti spolu s teplotou. Odstranění hodin nebylo provedeno ze stejného důvodu jako odstranění první mocniny koncentrace O₃ v roce 2009. Odstraněna byla proměnná globálního záření.

Tab. 15: Statistický výstup modelu vícenásobné regresní analýzy pro rok 2010. Proměnné seřazeny podle klesající t-hodnoty.

Rok 2010	Odhad	Std.error	t-hodnota	p-hodnota	První člen rovnice
RH	-0,58	0,12	-33,71	<2e-16	116,87
T	2,23	0,07	30,48	<2e-16	
Pass.O₃²	8,75e-3	1,22e-3	6,74	1,9e-11	
Pass.O₃	-1,05	0,17	-6,2	6,3e-10	
Wv	0,82	0,154	5,31	1,16e-7	
Hodina	0,09	0,04	2,15	0,03	

6.4 Predikční rovnice a porovnání vypočtených dat s daty z AIM

Predikované hodinové koncentrace O₃ byly graficky porovnány s přímo naměřenými daty koncentrací O₃ ze stanice AIM Souš znázorněním jejich průměrného denního chodu za měřené období a také pomocí korelačního koeficientu. Predikční rovnice byly sestaveny pro data z měření pasivními dozimetry na stanici Souš. Ze stanice Souš byla zároveň získána i meteorologická data, ze kterých byly vytvořeny predikční rovnice pro výpočet průměrných hodinových koncentrací z pasivních dozimetrů a průměrné hodinové koncentrace O₃ z AIMu, se kterými byly predikované hodnoty porovnány. Pozornost je v tomto případě věnována upravenému koeficientu determinace R² (R² adj.), který je se používá u modelu vícenásobné regrese a vypočítá se jen z významných proměnných.

6.4.1 Predikční rovnice pro rok 2006

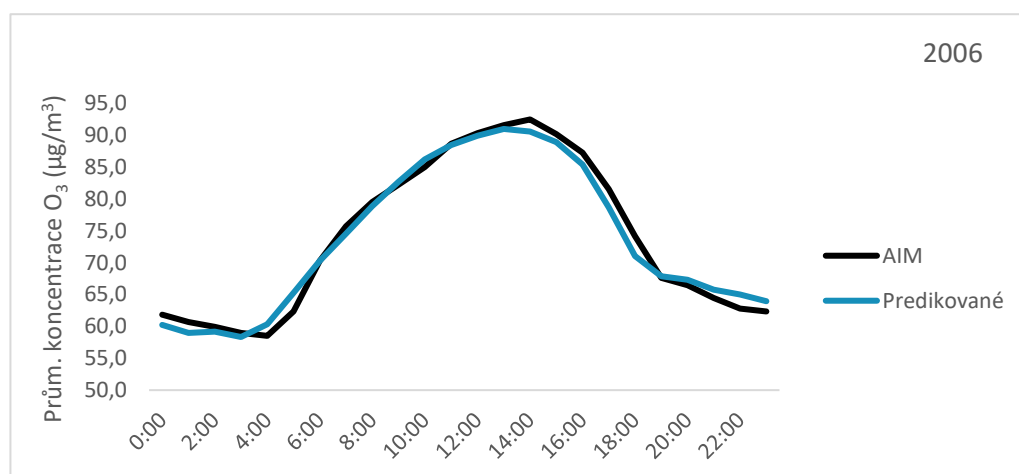
Predikční rovnice roku 2006 je uvedena níže (R14). Korelační koeficient ($r = 0,82$) a Obr. 31 vypovídají o velmi dobré predikci hodinových koncentrací. Predikčním modelem se vysvětlilo 69 % variability kontinuálně měřených dat (Obr. 32). Dokonce průměrná hodnota koncentrace O_3 za celý rok je téměř totožná (rozdíl $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$O_3 \text{ kontinuální} = 24,67 + 4,13 W_v + 3,69 T + 0,19 \text{ Hodina} + 0,00781 \text{ Passive } O_3^2 - 0,94 \text{ Passive } O_3$$

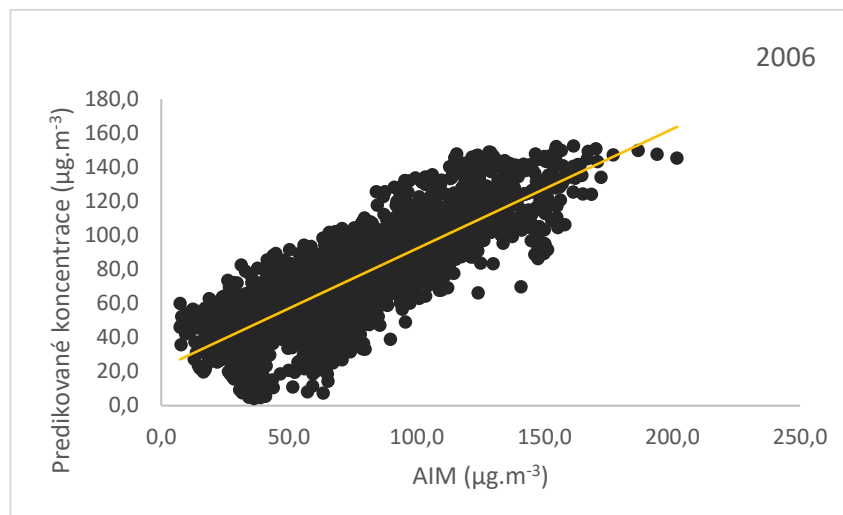
(R14)

Shrnutí modelu vícenásobné regrese:

R^2	s.e. (x)	$R^2_{\text{adj.}}$	r
0,68	18,12	0,69	0,82



Obr. 31: *Zobrazení denního chodu predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace během roku 2006.*



Obr. 32: Bodový graf predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnymi priemernými hodnotami koncentrace za rok 2006.

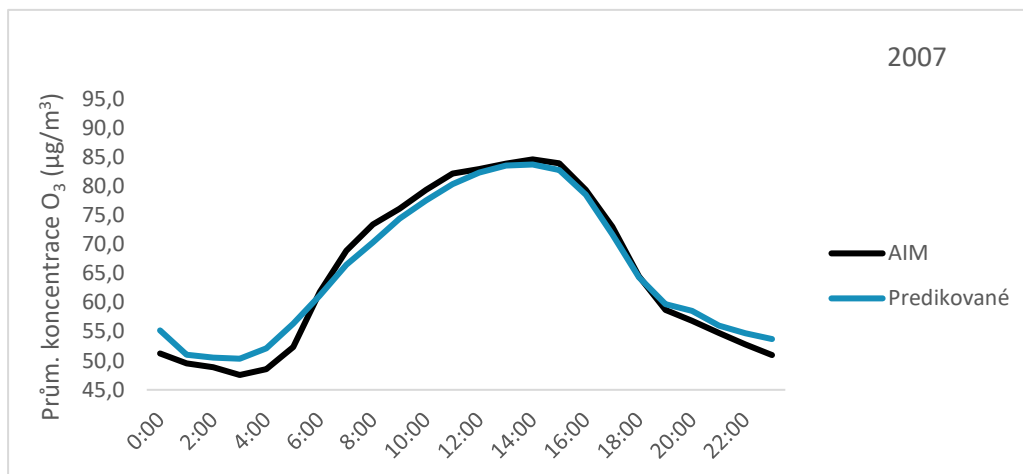
6.4.2 Predikční rovnice pro rok 2007

Predikční rovnice pro rok 2007 je uvedena ve tvaru (R15). Korelační koeficient ($r = 0,84$) a Obr. 33 vypovídají o velmi dobré predikci hodinových koncentrací. Predikčním modelem se vysvětlilo 72 % variability kontinuálně měřených dat (Obr. 34). Rozdíl průměrných hodnot koncentrace O_3 za celý rok je $0,39 \mu\text{g.m}^{-3}$ s tím, že predikované hodnoty jsou mírně nadhodnocené. Predikované hodnoty jsou výrazněji nadhodnocené v pozdních nočních a brzkých ranních hodinách.

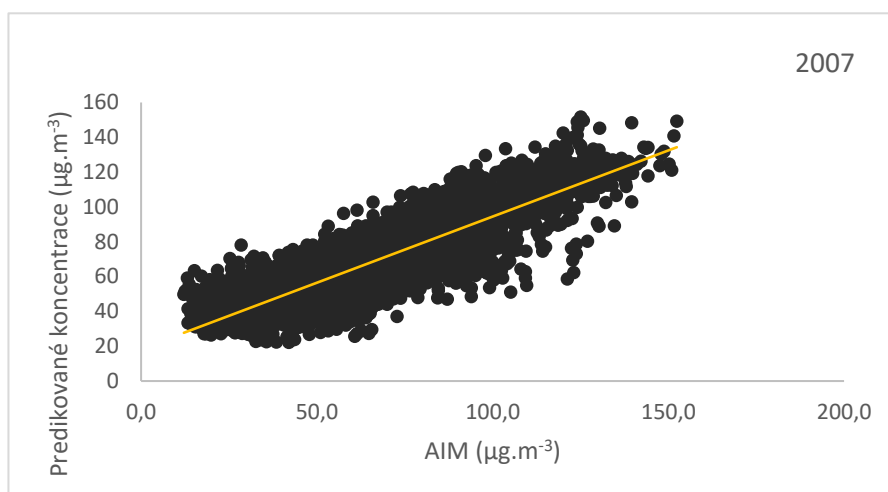
$$O_3 \text{ kontinuální} = 91,64 - 0,01 \text{ GLRD} + 3,47 \text{ Wv} + 2,50 \text{ T} - 0,70 \text{ RH} - 0,17 \text{ Passive } O_3 + 0,000304 \text{ Passive } O_3^2 \quad (\text{R15})$$

Shrnutí modelu vícenásobné regrese:

R^2	s.e. (x)	$R^2_{\text{adj.}}$	r
0,73	14,17	0,72	0,84



Obr. 33: *Zobrazení zprůměrovaných predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace během roku 2007.*



Obr. 34: *Bodový graf predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2007*

6.4.3 Predikční rovnice rok 2008

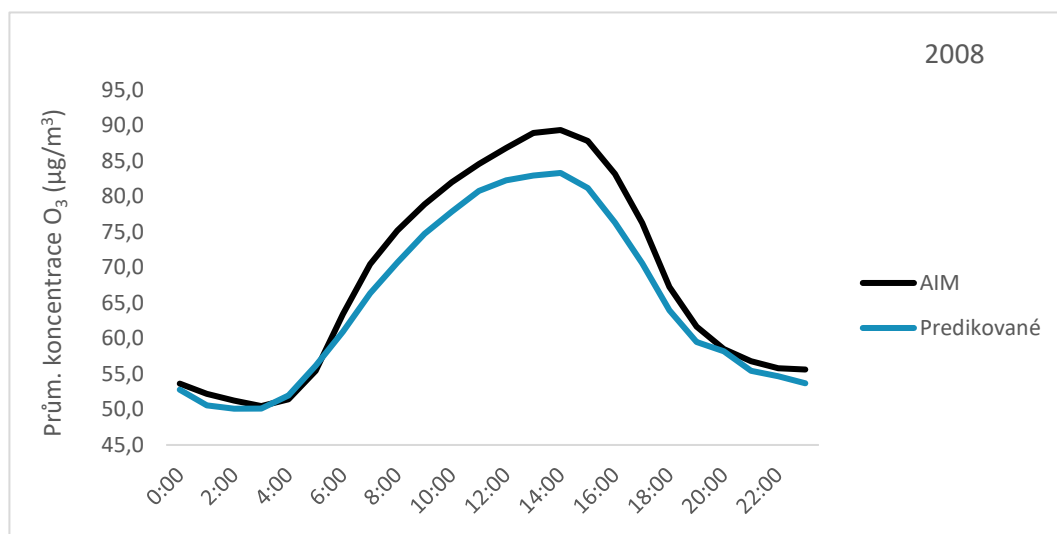
Predikční rovnice pro rok 2008 je uvedena ve tvaru (R16). Korelační koeficient ($r = 0,80$) a Obr. 35 vypovídají o velmi dobré predikci hodinových koncentrací. Predikčním modelem se vysvětlilo 72 % variability kontinuálně měřených dat (Obr. 36). Rozdíl průměrných hodnot koncentrace O_3 za celý rok je $2,99 \mu\text{g.m}^{-3}$. Predikované hodnoty byly v tomto roce jasně podhodnocené.

O_3 kontinuální = $76,46 - 0,01 \text{ GLRD} + 3,47 \text{ Wv} + 1,86 \text{ T} - 0,62 \text{ RH} + 0,09 \text{ Hodina} - 0,01 \text{ Passive } O_3 + 0,00308 \text{ Passive } O_3^2$

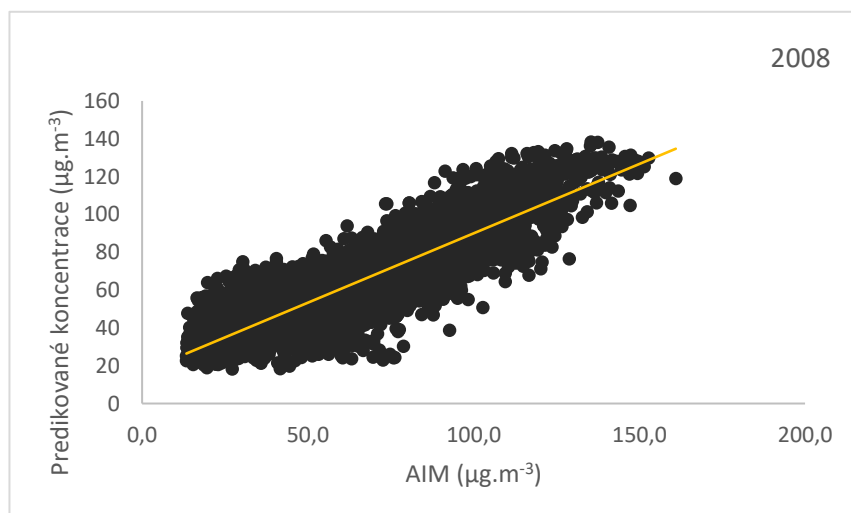
(R16)

Shrnutí modelu vícenásobné regrese:

R^2	s.e. (x)	$R^2_{adj.}$	r
0,72	15,45	0,72	0,80



Obr. 35: Vynesení zprůměrovaných predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2008.



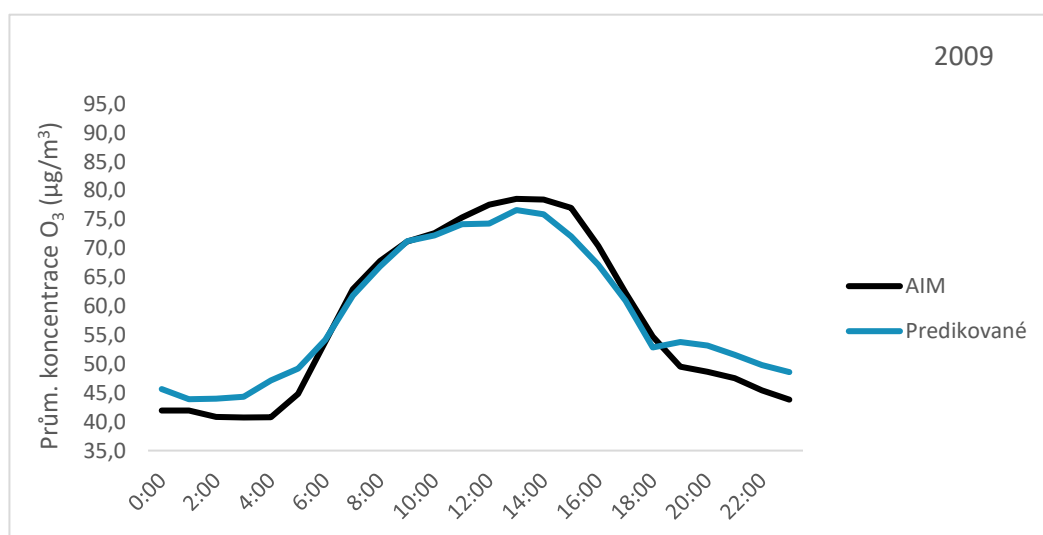
Obr. 36: Bodový graf predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2008

6.4.4 Predikční rovnice rok 2009

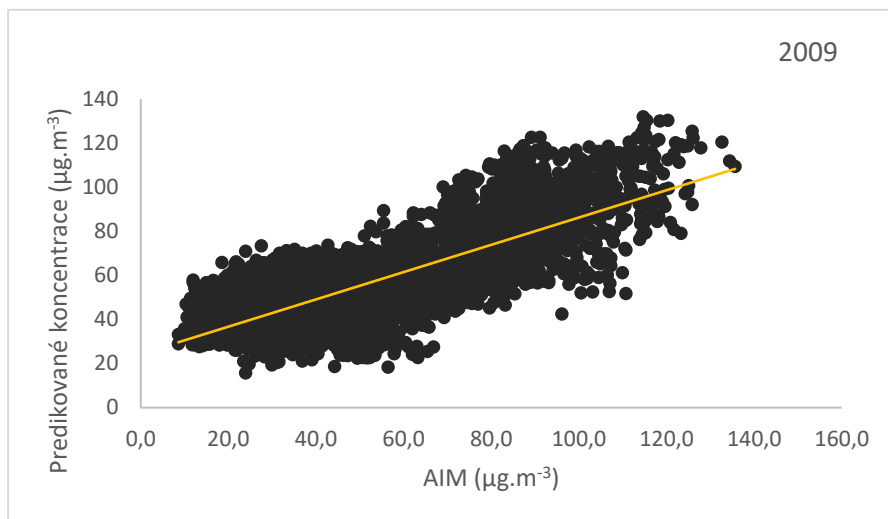
Predikční rovnice pro rok 2009 je uvedena ve tvaru (R17). Korelační koeficient ($r = 0,75$) a Obr. 37 vypovídají o velmi dobré predikci hodinových koncentrací i pro tento rok. Predikčním modelem se vysvětlilo 59 % variability kontinuálně měřených dat (Obr. 38). Rozdíl průměrných hodnot koncentrace O_3 za celý rok je $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V brzkých ranních a nočních hodinách model predikované hodnoty nadhodnotil.

$$O_3 \text{ kontinuální} = 93,43 + 0,01 \text{ GLRD} + 1,48 \text{ Wv} + 1,66 \text{ T} - 0,57 \text{ RH} + 0,25 \text{ Hodina} + 0,0049 \text{ Passive } O_3^2 - 0,5 \text{ Passive } O_3 \quad (\text{R17})$$

Shrnutí modelu vícenásobné regrese	R^2	s.e. (x)	$R^2_{\text{adj.}}$	r
	0,60	16,25	0,59	0,75



Obr. 37: Vynesení zprůměrovaných predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2009.



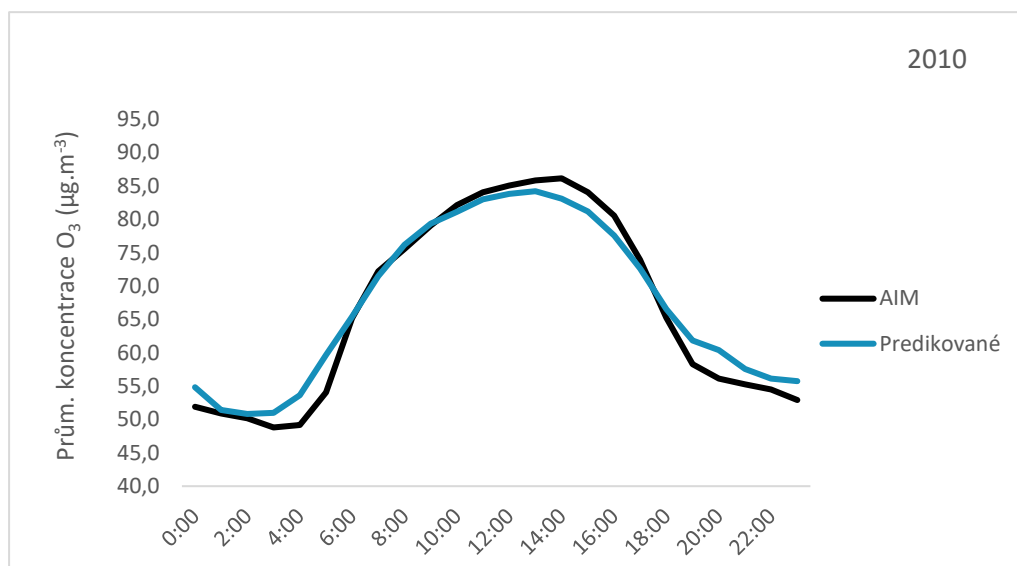
Obr. 38: Bodový graf predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnymi priemernými hodnotami koncentrace za rok 2009

6.4.5 Predikční rovnice rok 2010

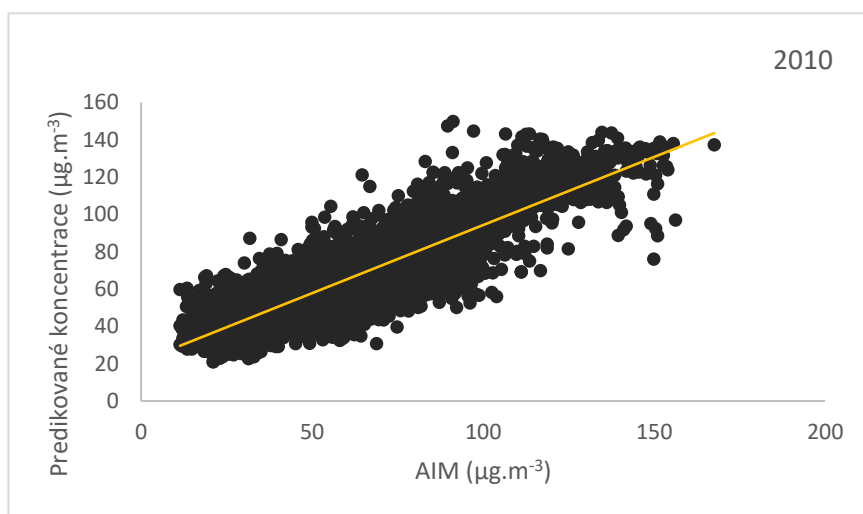
Predikční rovnice pro rok 2010 je uvedena ve tvaru (R18). Korelační koeficient ($r = 0,78$) a Obr. 39 vypovídají o velmi dobré predikci hodinových koncentrací. Predikčním modelem se vysvětlilo 69 % variability kontinuálně měřených dat (Obr. 40). Rozdíl průměrných hodnot koncentrace O_3 za celý rok je $0,73 \mu\text{g.m}^{-3}$. Opět je znázorněno nadhodnocení predikovaných hodnot v brzkých ranních a nočních hodinách.

$$O_3 \text{ kontinuální} = 81,96 + 0,81 W_v + 2,24 T - 0,57 RH + 0,09 \text{ Hodina} + 0,0095 \text{ Passive } O_3^2 - 1,27 \text{ Passive } O_3 \quad (\text{R18})$$

Shrnutí modelu vícenásobné regrese	R^2	s.e. (x)	$R^2_{\text{adj.}}$	r
	0,69	15,69	0,69	0,78



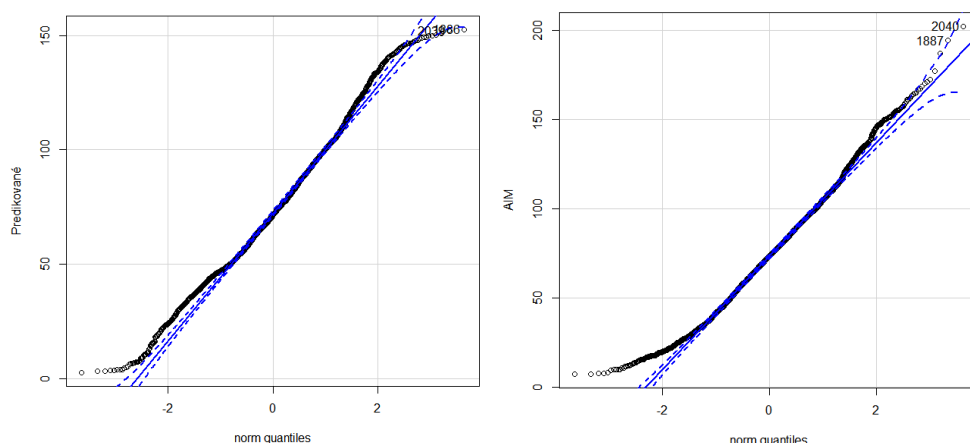
Obr. 39: Vynesení zprůměrovaných predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2010.



Obr. 40: Bodový graf predikovaných hodinových koncentrací spolu s reálnými průměrnými hodnotami koncentrace za rok 2010

6.4.6 Test normality a RMSE

Na Obr. 41 jsou znázorněny grafické testy normality. Byl proveden Shapiro-wilk test a p-hodnota nepřesahovala $\alpha=0,05$ (v případě normálního rozdělení je hladina α překročena). Vlevo je uveden graf hodnot koncentrací predikovaných a vpravo je graf rozdělení hodnot koncentrací reálných z AIM. Z těchto grafů spolu s nízkými p-hodnotami můžeme uvažovat spíše rovnoměrné rozdělení nežli normální.



Obr. 42: Zobrazení grafů normality. Vlevo: data predikovaná, vpravo: data z automatizované stanice

V tab. 16 je uvedena RMSE predikovaných koncentrací pro jednotlivé roky. Vzhledem ke klesající tendenci hodnoty RMSE během po sobě jdoucích sledovaných roků, je možné vyvodit, že se zvyšující se kompletností dat se odhad stává přesnější a RMSE se postupně snižuje.

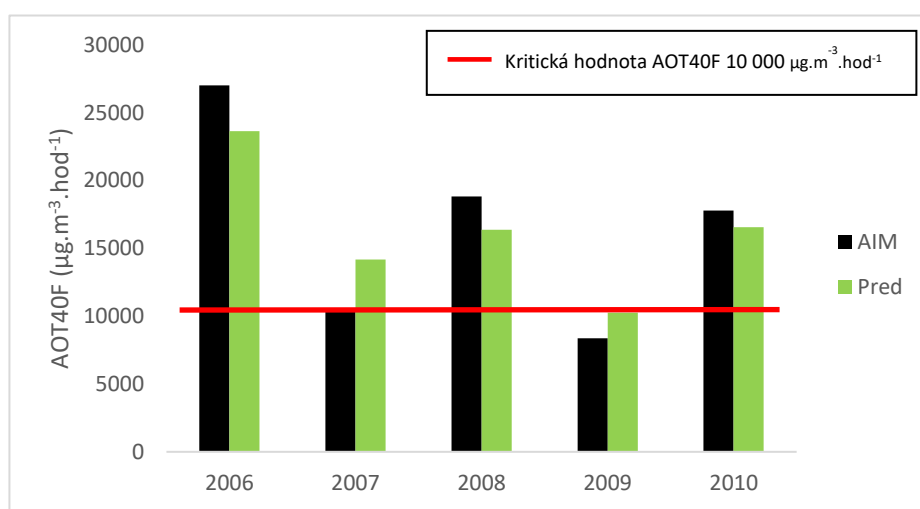
Tab. 16: Střední kvadratická odchylka predikovaných hodinových koncentrací.

rok	2006	2007	2008	2009	2010
RMSE [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	20,94	20,73	20,49	18,28	16,70

6.5 Expoziční index AOT40F

Dle rovnic R12 a R13 byl vypočten expoziční index AOT40F nejprve pro data z AIM stanice Souš spolu s expozičním indexem pro predikované hodinové koncentrace O_3 . Data z AIM jsou považována za reálná data, protože prošla verifikací. Tyto dvě hodnoty jsou vedle sebe znázorněny na Obr. 43. I když se rozdíl vypočtených průměrných hodnot

koncentrací O_3 a reálných hodnot pohyboval pouze v jednotkách, tak i malý rozdíl v hodnotách hlavně kolem prahové koncentrace $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ (40 ppb), může mít velký vliv na výpočet expozičního indexu. V roce 2006, 2008 a 2010 je AOT40F z predikovaných koncentrací O_3 nižší než hodnota vypočtená z měření stanice AIM. V letech 2007 a 2009 je naopak index vyšší, než byla jeho reálná hodnota. V letech 2006, 2007, 2008 a 2010 ale byla kritická hodnota AOT40F $10\,000 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$ překročena, a to i více než o 100 %.



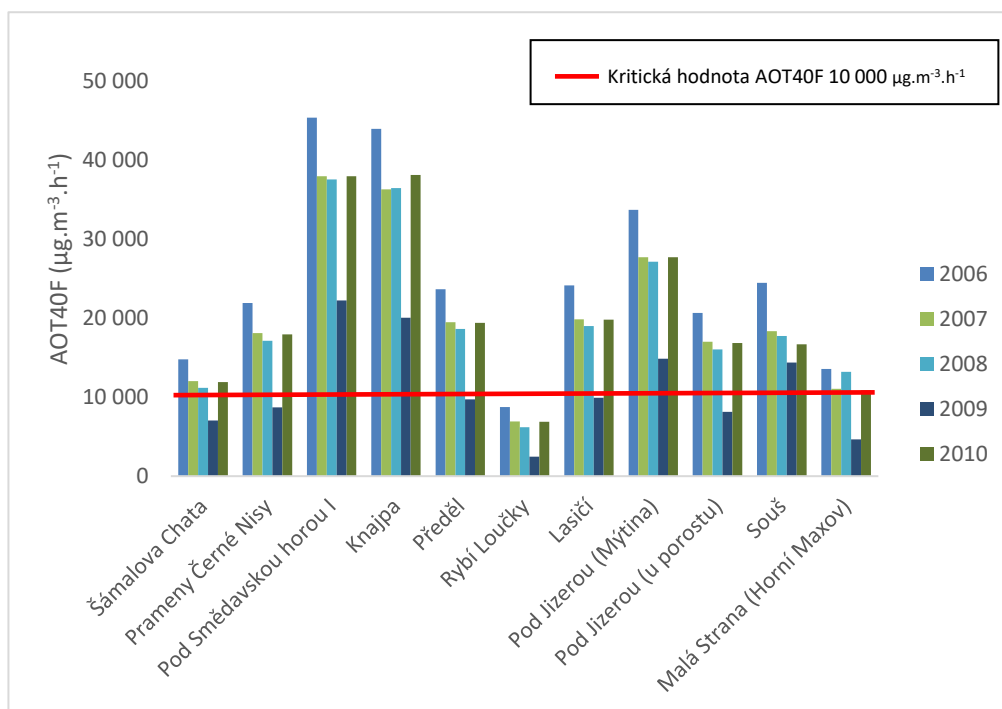
Obr. 43: *Vypočtený expoziční index AOT40 z predikovaných hodinových koncentrací O_3 a reálných hodinových koncentrací O_3 spolu s vyznačením kritické hodnoty $10\,000 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}$ pro jednotlivé roky 2006-2010.*

Hlavním problémem byla aplikace této metody pro výpočet AOT40F ostatních lokalit v Jizerských horách. Na lokalitách byla měřena jen průměrná 14denní koncentrace O_3 pasivními dozimetry a nebyly žádné údaje o meteorologických podmínkách. Na základě vlastních úvah byla provedena lineární regrese průměrných 14denních koncentrací (z pasivních dozimetrů) ostatních lokalit s lokalitou Souš. Tímto způsobem bylo odhadnuto, jak koncentrace O_3 na jednotlivých měřicích lokalitách závisí na koncentracích O_3 na lokalitě Souš. Na Obr. 44 je přepočten expoziční index AOT40F pro jednotlivé lokality podle rovnice přímky z jednoduché lineární regrese (Tab. 17).

Tab. 17: Rovnice přímky a koeficient determinace jednotlivých lokalit v závislosti na lokalitě Souš.

Lokalita	R ²	Regresní rovnice
RL	0,79	0,73 O ₃ + 10,37
MS	0,77	0,77 O ₃ + 13,03
L	0,75	0,85 O ₃ + 15,27
P	0,74	0,83 O ₃ + 16,27
SCH	0,73	0,79 O ₃ + 11,83
PJM	0,72	0,94 O ₃ + 14,28
PJP	0,69	0,83 O ₃ + 13,88
PCN	0,69	0,87 O ₃ + 11,05
K	0,69	1,00 O ₃ + 16,70
PSMI	0,62	0,95 O ₃ + 22,05

S výjimkou lokality Rybí Loučky, byla hranice kritické hodnoty 10 000 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$ překročena během let 2006, 2007, 2008 a 2010. Konkrétní hodnoty expozičního indexu AOT40F jsou uvedeny v tabulce 18 Nejvyšších hodnot expozičního indexu bylo dosaženo na lokalitě Pod Smědavskou horou I, kde průměrný expoziční index za pětileté období 2006-2010 dosáhl 36 223 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, což je téměř čtyřnásobek kritické hodnoty. Hned na druhém místě s nejvyšší hodnotou 34 969 $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ následovala lokalita Knajpa, kde AOT40F přesáhlo kritickou hodnotu více než trojnásobně. Nejnižšího expozičního indexu bylo dosaženo na lokalitě Rybí Loučky, kde dle hodnot v tabulce 18, nebyla překročena kritická hodnota. Nejvyšší expoziční index AOT40F v jednotlivých letech byl zjištěn na dvou lokalitách. V letech 2006, 2007, 2008 a 2009 byl AOT40F nejvyšší na lokalitě Pod Smědavskou horou I ($\text{AOT40F}_{2006} = 45\,384 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $\text{AOT40F}_{2007} = 37\,967 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $\text{AOT40F}_{2008} = 37\,570 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, $\text{AOT40F}_{2009} = 22\,253 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$). V roce 2010 byl ale nejvyšší expoziční index zjištěn na lokalitě Knajpa ($\text{AOT40F} = 38\,129 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$).

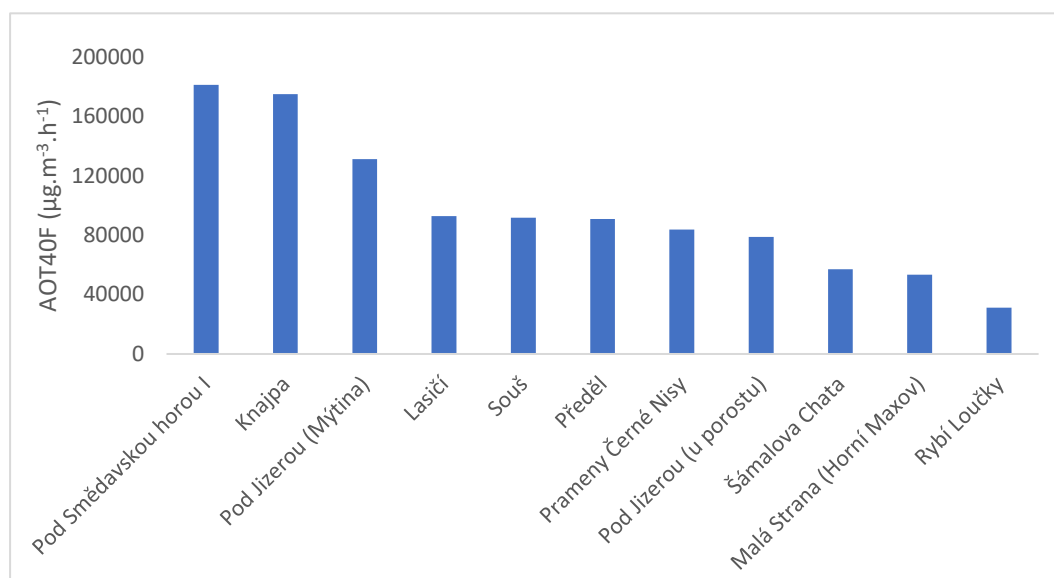


Obr. 44: Expoziční index AOT40F vypočtený pro jednotlivé lokality za pomoci rovnice přímky pro jednotlivé roky (Tab. 18) spolu s hranicí kritické hodnoty pro AOT40F.

Tab. 18: Vypočtený expoziční index AOT40F pro všechny lokality za jednotlivé roky z predikovaných hodinových koncentrací O₃. Uvedena je suma za období 2006-2010 a také průměrná hodnota AOT40F za pětileté období.

Lokalita	2006	2007	2008	2009	2010	Σ 2006-2010	průměr 2006-2010
Šámalova Chata	14774	12022	11195	7035	11913	56938	11388
Prameny Černé Nisy	21912	18116	17114	8694	17959	83795	16759
Pod Smědavskou horou I	45384	37967	37570	22253	37940	181114	36223
Knajpa	43945	36287	36451	20032	38129	174844	34969
Předěl	23665	19468	18620	9725	19403	90880	18176
Rybí Loučky	8738	6928	6197	2461	6879	31202	6240
Lasičí	24137	19854	18997	9929	19791	92707	18541
Pod Jizerou (Mýtina)	33703	27723	27123	14875	27727	131151	26230
Pod Jizerou (u porostu)	20657	17018	16051	8121	16855	78701	15740
Souš	24465	18354	17758	14386	16683	91646	18329
Malá Strana (Horní Maxov)	13548	11064	13207	4636	10863	53319	10664

Obr. 45 je celkovým součtem hodnot expozičního indexu na všech lokalitách, a z jeho porovnáním s nadmořskou výškou jednotlivých lokalit (kapitola 5.3. Tab. 3), je zřejmé, že z velké části odpovídá předpokladu vyšších hodnot AOT40F s rostoucí nadmořskou výškou. Lokalita Pod Smědavskou horou I je nejvýše umístěnou měřicí lokalitou a je zde zjištěna i nejvyšší dosažená koncentrace O_3 spolu s expozičním indexem. Vysoký expoziční index byl zjištěn i na lokalitě Knajpa a lokalitě Pod Jizerou (Mýtina). Překvapením by neměl být ani nižší expoziční index lokality Pod Jizerou (u porostu) ve srovnání s lokalitou Pod Jizerou (Mýtina). Tyto dvě lokality byly zvoleny jako kontrolní právě kvůli zjištění, zda bude koncentrace v místě blízko porostu nižší z důvodu depozice a příjmu O_3 vegetací. Proto je dobře vysvětlitelný nižší celkový expoziční index lokality Pod Jizerou (u porostu), ačkoliv vzhledem k nadmořské výšce by očekávatelná hodnota byla vyšší. Podle nadmořské výšky by ale neměla být poslední lokalitou s nejnižším celkovým expozičním indexem lokalita Rybí Loučky. Ve všech letech byly právě na této lokalitě zaznamenány nejnižší měřené koncentrace O_3 ve srovnání s ostatními lokalitami. Lze předpokládat, že příčinou je skutečnost, že dozimetr byl umístěn na severní straně Jizerských hor oproti ostatním lokalitám exponovaným směrem na jih.



Obr. 45: *Suma expozičního indexu AOT40F pro jednotlivé lokality za všechny roky 2006-2010, seřazeno od nejvyšších hodnot po nejnižší.*

7 Diskuze

Imisní koncentrace O_3 patří spolu s klimatickou změnou a atmosférickou depozicí dusíku k hlavním abiotickým faktorům ovlivňujícím vegetaci a ekosystémy (Ferretti et al., 2015; Hůnová et al., 2019a). I přes významné snížení emisí prekursorů ozon zůstává v Evropě stále významnou znečišťující látkou, jeho koncentrace zůstávají vysoké, často překračují vyhlášené imisní limity, a podíl obyvatelstva i vegetace a ekosystémů exponovaných nadlimitním koncentracím zůstává vysoký (EEA, 2019). Řada studií dokládá, že i v ČR jsou koncentrace O_3 vysoké a v posledních několika letech dochází dokonce k významnému růstu průměrných denních koncentrací, což souvisí patrně s probíhající klimatickou změnou (Hůnová, Baumelt, 2018; Hůnová et al., 2020).

Metoda predikce průměrných hodinových koncentrací O_3 byla vybrána na základě dostupnosti doprovodných meteorologických údajů. Data využitá pro tuto diplomovou práci byla použita pro výpočet expozičního indexu již dříve, pro výpočet AOT40 bylo ale použito jiných přístupů (Koželková, 2006; Pavlíková, 2010). Tyto diplomové práce (Koželková, 2006; Pavlíková, 2010) a metody v nich použité byly brány v potaz a byly podle nich eliminovány již použité postupy. Dalším důvodem byla dostupnost dat meteorologických podmínek, což jak bylo již uvedeno, umožňuje přesnější odhady vzhledem k závislosti koncentrace O_3 na těchto podmínkách.

Jako nejvhodnější meteorologické podmínky pro vznik O_3 se uvádějí vysoká teplota, vysoká intenzita globálního záření, nízká rychlost větru a nízká relativní vlhkost (Finlayson-Pitts, Pitts, 1999; Novotný et al., 2009; Pyrgou et al., 2018). Tato zjištění byla prokázána na imisních koncentracích O_3 měřených v ČR (Hůnová, Baumelt, 2018; Hůnová et al., 2019b). Imisní koncentrace O_3 a meteorologické podmínky významně kolísaly během období studovaném v této diplomové práci, tedy v období vegetačních sezon 2006-2010. Rok 2006 se vyznačoval výrazně vyššími teplotami a nižší relativní vlhkostí, což zvýšení koncentrace přízemního ozonu s vysokou pravděpodobností mohlo podpořit. Vysoké hodnoty AOT40F v roce 2006 byly pro řadu

měřících lokalit používajících kontinuální měření O_3 na stanicích ČHMÚ AIM publikovány také v práci Hůnová, Schreiberová (2012).

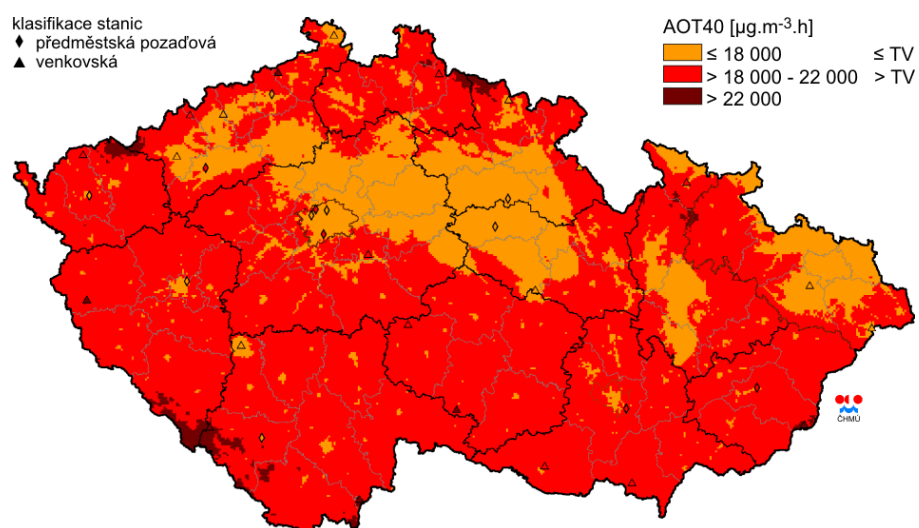
Výsledné hodnoty predikované koncentrace O_3 i výsledný expoziční index rostly s nadmořskou výškou lokalit, což může být dalším předpokladem pro zařazení této skutečnosti do predikčního modelu. Využití znalosti o obecně vzrůstající koncentraci O_3 s rostoucí nadmořskou výškou se využívá např. i při modelování prostorové distribuce imisních koncentrací O_3 v Evropě i ČR (EEA, 2019; ČHMÚ, 2019). Kombinaci nadmořské výšky a meteorologických podmínek využili pro predikci např. i De Marco et al. (2014). Z rostoucích koncentrací ozonu s rostoucí nadmořskou výškou vyplývá i zvýšené riziko pro vegetaci a ekosystémy v horských oblastech, což bylo potvrzeno řadou empirických studií i monitorováním a studiemi v terénu (Ribas, Peñuelas, 2006; Sanz et al., 2007; Gibson et al., 2009; Burley, Bytnerowicz 2011). Vzhledem k poměrně vysokým korelačním koeficientům a koeficientům determinace lze vyvodit, že tato metoda velmi dobře predikuje hodinové koncentrace na základě dostupných meteorologických dat a dat z pasivních dozimetrů.

Stejně jako v práci Krupa et al. (2003), byl nejslabším prediktorem pro výpočet hodinových koncentrací proměnná denní doba. Hodinové koncentrace byly mnohem účinněji vysvětleny závislostí na denní teplotě, relativní vlhkosti a rychlosti větru. Denní doba byla ale ve výpočtu ponechána z důvodu odstranění uvažované denní sezónnosti. Nedostatkem této metody při rozšíření na rozsáhlejší plochu celých Jizerských hor, byl fakt, že meteorologické podmínky se mohly na jednotlivých lokalitách významně lišit a ovlivnit tak koncentrace O_3 . Bohužel byla meteorologická data měřena jen na lokalitě Souš a vzhledem k rozsáhlosti celé plochy CHKO byl přepočet dle lineární regrese z rovnice přímky jen orientační. Tento problém by bylo možné se vyřešit kombinací použitého způsobu metody lineární regrese a Loiblovy metody přepočtu za pomoci nadmořské výšky. Použití predikčního modelu Krupa et al. (2003) velmi závisí na kompletnosti vstupních dat. Pokud jedna z proměnných v danou hodinu chybí, model bude v danou hodinu podhodnocovat výslednou koncentraci (pokud se nejedná o relativní vlhkost, protože ta jediná do modelu vstupuje vždy záporná). Dalším nedostatkem byla samotná „doprovodná“ meteorologická data, která nebyla měřena profesionální meteorologickou stanicí a nebyla ani verifikována jako tomu je u dat z profesionální stanice. Dle analýz ČHMÚ je možné tato doprovodná data pokládat za

spolehlivá zejména v případě teplot, rychlost větru však může být zatížena většími, i když nekvantifikovanými nejistotami (ČHMÚ, 2019).

Ve výstupu z ročenky ČHMÚ byla na stanici Souš zjištěna druhá nejnižší hodnota $AOT_{40} = 20243 \text{ } [\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}]$ (průměr za roky 2006-2010) v České republice. Dle výpočtu z predikovaných hodinových koncentrací O_3 byla průměrná hodnota $AOT_{40F} = 18329 \text{ } [\mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}]$. V diplomové práci Pavlíková (2010), která zpracovávala ve své práci odhady indexu AOT_{40} jinými metodami pro rok 2006 byla zjištěna shoda pořadí jednotlivých lokalit od nejvyššího vypočteného expozičního indexu po nejnižší s pořadím lokalit v této práci. Bohužel s touto prací nešlo srovnat detailněji z důvodu rozdílného způsobu výpočtu expozičního indexu, kde v práci byl vypočten AOT_{40F} za celé měřené období od dubna do konce října, přičemž v této práci byla uvažována pouze doba vegetačního období od dubna do konce září a hodnoty expozičního indexu byly tedy v této práci podle očekávání nižší. Pavlíková (2010) ve své práci zjistila, že všechny jí použité metody pro odhad AOT_{40F} výslednou expozici nadhodnocují. Ke stejnému závěru jsem dospěla v této práci pro roky 2006, 2007, 2009 a 2010 hlavně v brzkých ranních a nočních hodinách. Z obrázků 31, 33, 35, 37 a 39 je ale zřejmé, že právě hodnoty kolem prahové hodnoty ($>80 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) byly podhodnocené, což se značně mohlo podílet na rozdílné hodnotě predikovaného AOT_{40F} od reálného AOT_{40F} .

Podíváme-li se na hodnoty AOT_{40} v České republice, v ročence ČHMÚ pro rok 2010 je uvedeno, že došlo k překročení imisního limitu ozonu pro ochranu vegetace a ekosystémů na 20 stanicích z celkového počtu 37 venkovských a předměstských stanic za období 2006-2010 (Obr. 46). V grafické ročence se však pracuje s jiným expozičním indexem AOT_{40} , který se počítá odlišným způsobem a liší se i limitem ($6\,000 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$), což neumožňuje dostatečnou srovnatelnost s expozičním indexem AOT_{40F} používaným v této práci. Z výsledků je zřejmé, že kritická hodnota AOT_{40F} ($10\,000 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}.\text{hod}^{-1}$) byla překročena na téměř všech lokalitách, které byly v této práci uvažovány. To je v souladu s výsledky diplomové práce Pavlíkové (2010).



Obr. 46: Územní rozložení expozičního indexu AOT40 pro hodnocení v roce 2010 (ČHMÚ, 2010) Použito se souhlasem držitele autorských práv.

8 Závěr

Užívání pasivních dozimetrů je velmi rozšířenou metodou monitoringu pro zjišťování koncentrací plyných znečišťujících látek, včetně přízemního ozonu, v rámci environmentálních studií zejména v odlehlých a nedostupných oblastech. Z porovnání s vypočtenými průměrnými 14denními koncentracemi z automatizované stanice, bylo zjištěno, že hodnoty koncentrace O_3 odpovídají těm měřeným v reálném čase. Korelační analýza potvrdila kladný vztah mezi oběma metodami měření koncentrace $r = 0,90$. Imisní koncentrace O_3 během roku 2006 dosahovaly vyšší úrovně, což bylo patrně způsobeno i mimořádně teplým létem v tomto roce. Nejnížší koncentrace O_3 byly zjištěny v roce 2009. Rozdíl v imisních koncentracích O_3 byl zaznamenán i mezi jednotlivými lokalitami, kdy lokality s vyšší nadmořskou výškou měřily i vyšší koncentrace. Výjimkou byla pouze lokalita Rybí loučky, která byla jako jediná exponována na sever, a i přes vyšší nadmořskou výšku vykazovala nejnížší koncentrace.

Cílem predikce byly hodnoty, které odpovídají reálným koncentracím s co možná nejmenším rozdílem, což bylo splněno. Rozdíly v průměrných hodinových koncentracích za jednotlivé roky byly jen v řádu jednotek a dle grafického znázornění průměrných hodnot za měřené období byly predikované hodnoty velmi blízké těm reálným. Korelační koeficienty modelů se pohybovaly od $r = 0,72$ až k $r = 0,84$. Metoda s použitím závislosti na meteorologických podmínkách má velmi dobrý předpoklad použití pro zjištění hodinových koncentrací mimo lokality s možností umístění automatizovaného měřicího přístroje a lze dosáhnout dostatečně blízkého odhadu hodinových koncentrací. Slabším stránkou této metody je ale dostupnost meteorologických dat na jednotlivých lokalitách a možný přepočít dle jednoduché lineární regrese, kdy se musí pracovat se stejnými meteorologickými podmínkami i na vzdálenějších plochách.

Ve dvou případech z pěti byla odstraněnou proměnnou predikčního modelu GLRD, což znamená, že na predikci hodinových koncentrací neměla v modelu tak velký vliv, jak bylo uvažováno na počátku práce. Proměnné teplota, relativní vlhkost a rychlost větru se ukázaly jako nejvýznamnější prediktory hodinových koncentrací. V predikčních modelech se pohybovaly na prvních 3 místech významného vlivu na predikci hodinových koncentrací. Predikční rovnice pracovaly téměř ve všech modelech s většinou dostupných meteorologických dat-model se neomezoval např. jen na dva meteorologické ukazatele.

Kritická hodnota pro ochranu lesů AOT40F 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, byla v letech 2006, 2007, 2008 a 2010 překročena na téměř všech lokalitách s výjimkou lokality Rybí loučky. V roce 2009 byly měřeny nejnižší koncentrace O_3 , což se také odrazilo na expozičním indexu, který v tomto roce nedosahoval na značném počtu lokalit kritické hodnoty. Nejvyšší expozičního indexu pro ochranu lesů byl dosahováno na lokalitě Pod Smědavskou horou I (1 000 m n.m.), která byla i nejvýše měřenou lokalitou. Vyššího expozičního indexu bylo na lokalitě Knajpa dosaženo jen v roce 2009.

Na celém světě je velké množství dat z pasivní dozimetrie a metody predikce hodinových koncentrací jsou každým rokem přesnější. Díky nim bude možné zjistit reálné riziko hrozící vegetaci v horských a nepřístupných oblastech. S možností přepočtu průměrných koncentrací na hodinové bude možné i kvantifikovat expozici rostlin a výpočet stomatálního toku, který je přesnějším indexem pro odhad rizika, než je AOT40.

9 Literatura

- Avnery S., Mauzerall D. L., Liu J. , Horowitz L. W., 2011, *Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution*, Atmospheric Environment, p. 2284-2296.
- Bell J.N., Power S.A., Doley D., 2017, *Plants and atmospheric pollution*, *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)*, Volume 3, p. 332-340.
- Bell M.L., McDermott A., Zeger S.L., Samet J.M., Dominici F., 2004, *Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987–2000*, *Jama*, 292, p. 2372-2378
- Burley J.D., Bytnerowicz A., 2011, *Surface ozone in the White Mountains of California*. Atmospheric Environment 45, p. 4591–4602.
- Calatayud V., Schaub M., 2013, *Methods for Measuring Gaseous air Pollutants in Forests*. Developments in Environmental Science, p. 375-384.
- Calatayud V., Diéguez J. J., Sicard P., Schaub M., De Marco A., 2016, *Testing approaches for calculating stomatal ozone fluxes from passive samplers*, *Science of the Total Environment* 572, p. 56–67.
- Carro-Calvo L., Ordóñez C., García-Herrera R., Schnell J.L. 2017, *Spatial clustering and meteorological drivers of summer ozone in Europe*, Atmospheric Environment, Volume 167, p. 496-510
- Coyle M., Smith R.I., Stedman J., Weston J., Fowler D., 2002, *Quantifying the spatial distribution of surface ozone concentration in the UK*, Atmospheric Environment, 36 (2002), pp. 1013-1024
- Crutzen P.J., Lawrence M.G., Pöschl U., 1999, *On the background photochemistry of tropospheric ozone*, *Tellus A: Dynamic meteorology and Oceanography* 51, p. 123-146.
- ČHMÚ, 2019. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2018. Grafická ročenka. ČHMÚ, Praha.

- Dalstein L., Ciriani M-L., 2019, *Ozone foliar damage and defoliation monitoring of P.cembra between 2000 and 2016 in the southeast of France*, Environmental Pollution, Volume 244, p. 451-461.
- Das S.S., Sijikumar S., Uma K.N., 2011, *Further investigation on stratospheric air intrusion into the troposphere during the episode of tropical cyclone: Numerical simulation and MST radar observations*, Atmospheric Research, Volume 101, p. 928-937.
- De Marco A., Vitale M., Kilic U., Serengil Y., Paoletti E., 2014, *New functions for estimating AOT40 from ozone passive sampling*, Atmospheric Environment 95, p. 82-88.
- Fenn M.E., Preisler H.K., Fried J.S., Bytnerowicz A., Schilling S.L., Jovan S, Kuegler O., 2020, *Evaluating the effects of nitrogen and sulfur deposition and ozone on tree growth and mortality in California using a spatially comprehensive forest inventory*, Forest Ecology and Management, Volume 465, p.118084
- Ferretti M., 2013. *Chapter 1 Forest Monitoring: An Introduction, Developments in Environmental Science*, Volume 12, 2013, p. 3-18
- Ferretti M., Sanders T., Michel A., Calatayud V., Cools N., Gottardini E., Haeni M., Hansen K., Potočić N., Schaub M., Timmermann V., Trotzer S., Vanguelova E., 2015, *The Impact of Nitrogen Deposition and Ozone on the Sustainability of European Forests*. ICP Forests 2014 Executive Report, p. 2198–6541.
- Finlayson-Pitts B., Pitts J. Jr, 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, New York. Kap. 16. p. 871-942.
- Fuhrer J., Skärby L., Ashmorec M.R., 1997, *Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe*, Environmental Pollution, Volume 97, p. 91-106.
- Gerosa G., Ferretti M., Bussotti F., Rocchini D., 2007, *Estimates of ozone AOT40 from passive sampling in forest sites in South-Western Europe*, Environmental Pollution, Volume 145, p. 629-635.

- Gibson M.D., Guernsey J.R., Beauchamp S., Waugh D., Heal M.R., Brook J.R., Maher R., Gagnon G.A., McPherson J.P., Bryden B., Gould R., Terashima M., 2009, *Quantifying the spatial and temporal variation of ground-level ozone in the rural Annapolis valley, Nova Scotia, Canada using Nitrite-impregnated passive samplers*. J. Air Waste Manag. Assoc. 59, p. 310-320.
- Holoubek I., Bednář J., Fara M., Fiala J., Hovorka J., Hůnová I., Klán P., Kohoutek J., Komprda J., Leníček J., Skybová M., Vokounová Š., Závodský D., 2005, *Troposférická chemie*. Vydavatelství Masarykovy univerzity v Brně, Brno.
- Hůnová I., 2001, *Spatial interpretation of ambient air quality for the territory of the Czech Republic*, Environmental Pollution Volume 112, p. 107–119.
- Hůnová I., 2003. *Ambient air quality for the territory of the Czech Republic in 1996–1999 expressed by three essential factors*. The Science of the Total Environment Volume 303, p. 245–251.
- Hůnová I., Janoušková S., 2004, *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*, Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, Praha.
- Hůnová I., 2006. *Pasivní dozimetry Ogawa pro měření koncentrací přízemního ozonu: zkušenosti s aplikací a výsledky měření ve vybraných horských lesích ve vegetačním období 2004-2005*. Ochrana ovzduší, květen, p. 8-15.
- Hůnová I., Srněnský R., Koželková K., Horálek J., 2008: *Využití pasivních dozimetrů pro vymezení rizikových oblastí z hlediska potenciálního poškození vegetace přízemním ozonem, případová studie pro CHKO Jizerské hory, vegetační sezona 2006*. CHMÚ Praha. p. 75.
- Hůnová I., Schreiberová M., 2012, *Ambient ozone phytotoxic potential over the Czech forests as assessed by AOT40*, iForest – Biogeosciences and Forestry, p.e1-e10.
- Hůnová I., Stoklasová P., Schovánková J., Kulasová A., 2016. *Spatial and temporal trends of ozone distribution in the Jizerské hory Mountains of the Czech Republic*. Environmental Science and Pollution, p. 377–387.
- Hůnová I., 2018, *Přízemní ozon*, Chem. Listy 112, p. 598–604.

- Hůnová I., Baumelt V., 2018. *Observation-based trends in ambient ozone in the Czech Republic over the past two decades*. Atmospheric Environment Volume 172, p. 157–167.
- Hůnová I., Kurfurst P., Baláková L., 2019a, *Areas under high ozone and nitrogen loads are spatially disjunct in Czech Forests*. Science of The Total Environment Volume 656, p. 567–575.
- Hůnová I., Brabec M., Malý M., 2019b, *What Are the Principal Factors Affecting Ambient Ozone Concentrations in Czech Mountain Forests?*, Frontiers in Forests and Global Change, Volume 2, p. 31.
- Hůnová I., Brabec M., Malý M. 2020. *Trends in ambient O₃ concentrations at twelve sites in the Czech Republic over the past three decades: Close inspection of development*, The Science of the Total Environment, in press.
- Jones M. E., Paine T.D., Fenn M.E., Poth A.M., 2004, *Influence of ozone and nitrogen deposition on bark beetle activity under drought conditions*. Forest Ecology and Management volume 200 p.67-76.
- Käffer M.I., Domingos M., Lieske I., Vargas V.M.F., 2019, *Predicting ozone levels from climatic parameters and leaf traits of Bel-W3 tobacco variety*, Environmental Pollution Volume 248, p. 471-477.
- Koutrakis P., Wolfson J. M., Bunyaviroch A., Froehlich S. E., Hirano K., Mulik J. D., 1993. *Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter*. Analytical Chemistry 65, p. 209–214.
- Koželková K., 2006, *Výpočet expozičního indexu AOT40 z průměrných koncentrací přízemního ozonu*. Diplomová práce Praha, ÚŽP PřF UK.
- Krupa S., Nosal M., Peterson D.L., 2001, *Use of passive ambient ozone (O₃) samplers in vegetation effects assessment*, Environmental Pollution, Volume 112, Issue 3, p. 303-309.
- Krupa S., Nosal M., Ferdinand J. A., Stevenson R. E., Skelly J. M., 2003. *A multi-variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O₃) concentrations*, Environmental Pollution, p. 173–178.

- Kumar K.N., Sharma S. K., Naja M., Phanikumar D.V., 2020. *A Rossby wave breaking-induced enhancement in the tropospheric ozone over the Central Himalayan region*. Atmospheric Environment Volume 224, p. 117356.
- Lal S., Venkataramani S., Naja M., Kuniyal J.Ch., Mandal T.K., Bhuyan P.K., Kumari K.M., Tripathi S.N., Sarkar U., Das T., Swamy Y.V., Gopal K.R., Gadhavi H., Kumar M. K. S., 2017. *Loss of crop yields in India due to surface ozone: an estimation based on a network of observations*. Environmental Science and Pollution Research 24, p. 20972-20981.
- Li K., Chena L., Ying F., White S.J., Jang C., Wu X., Gao X., Hong S., Shen J., Azzi M., Cen K., 2017, *Meteorological and chemical impacts on ozone formation: A case study in Hangzhou, China*, Atmospheric Research, Volume 196, p. 40-52
- Loibl W., Winiwarter W., Kopsca A., Zufger J., Baumann R., 1994, *Estimating the spatial distribution of ozone concentrations in complex terrain*, Atmospheric Environment, Volume 28, Issue 16, p. 2557-2566.
- Loibl W., Bolh  r-Nordenkamp H.R., Herman F., Smidt S., 2004, *Modelling Critical Levels of Ozone for the Forested Area of Austria – Modifications of the AOT40 Concept*, ESPR-Environ Sci & Pollut Res, Volume 11, p. 171-180.
- Lucas R.M., 2018. *Eco Health: Stratospheric Ozone*. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.
- Mazzali C., Angelino E., Gerosa G., Ballarin-Denti A., 2002, *Ozone Risk Assessment and Mapping in the Alps Based on Data from Passive Samplers*, The Scientific World Journal, Volume 2, p.1023-1035.
- Novotný R., Buri  nek V., Š  r  mek V.. 2009, *Metodika hodnocen   viditeln  ho poškození vegetace vyvolan  ho    inky p  zemn  ho ozonu*, Lesnick   pr  vodce 6/2009, p. 9-10.
- Paoletti E. Alivernini A., Anav A., Badea O., Carrari E., Chivulescu S., Conte A., Ciriani M.L., Dalstein-Richier L., De Marco A., Fares S., Fasano G., Giovannelli A., Lazzara M., Leca S., Materassi A., Moretti V., Pitar D., Hoshika Y., *Toward stomatal-flux based forest protection against ozone: The MOTTLES approach*, Science of The Total Environment, Volume 691, p. 516-527.

- Pavlíková M., 2010, *Výpočet expozičního indexu AOT40 z výsledků měření koncentrací přízemního ozonu pasivními dosimetry*. Diplomová práce Praha, ÚŽP PŘF UK., p.46-50.
- Piikki K., Klingberg J., Pihl Karlsson G., Karlsson P.E., Pleijel H., 2009, *Estimates of AOT ozone indices from time-integrated ozone data and hourly air temperature measurements in southwest Sweden*, Environmental Pollution, Volume 157, p. 3051-3058.
- Proietti C., Anav A., De Marco A., Sicard P., Vitale M., *A multi-sites analysis on the ozone effects on Gross Primary Production of European forests*, Science of The Total Environment, Volume 556, p. 1-11
- Pyrgou A., Hadjinicolau P., Santamouris M., 2018, *Enhanced near-surface ozone under heatwave conditions in a Mediterranean island*. Scientific Reports 8, p. 9191.
- Ribas A., Peñuelas J., 2006, *Surface ozone mixing ratio increase with altitude in a transect in the Catalan Pyrenees*, Atmos. Environ. 40, p. 7308-7315.
- Sanz M.J., Calatayud V., Sánchez-Peña G., 2007, *Measures of ozone concentrations using passive sampling in forests of South Western Europe*, Environ. Pollut., 145, p. 620-628.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., 2006, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2nd ed. New Jersey: Wiley.
- Stoklasová P., 2012, *Analýza časoprostorové variability koncentrací ozonu v Jizerských horách*, Diplomová práce Praha, ÚŽP PŘF UK., p. 36.
- Topalović D.B., Davidović M.D, Jovanović M., Bartonova A., Ristovski Z., Jovašević-Stojanović M., 2019, *In search of an optimal in-field calibration method of low-cost gas sensors for ambient air pollutants: Comparison of linear, multilinear and artificial neural network approaches*, Atmospheric Environment Volume 213, p. 640-658.
- Tarasick D.W., Carey-Smith T. K., Hocking W. K., Moeini O., He H., Liu J., Osman M. K., Thompson A. M., Johnson B. J., Oltmans S. J., Merrill J. T., 2019, *Quantifying stratosphere-troposphere transport of ozone using balloon-borne ozonesondes, radar windprofilers and trajectory models*. Atmospheric Environment, p. 496-509.

- Toh Y.Y., Lim S.F., von Glasow R., 2013, *The influence of meteorological factors and biomass burning on surface ozone concentrations at Tanah Rata, Malaysia*, Atmospheric Environment, Volume 70, p. 435-446
- Tomppo E., Gschwantner Th., Lawrence M., McRoberts R.E., 2014, *National Forest Inventories. Pathways for common reporting (first ed.)*, Springer. ISBN13 (EAN): 9789400790827.
- Tuovinen J.P., 2002. *Assessing vegetation exposure to ozone: is it possible to estimate AOT40 by passive sampling?* Environmental Pollution 119, p. 203–214.
- Turner M.C., Jerrett M., Pope III C.A., Krewski D., Gapstur S.M., Diver W.R., Beckerman B.S., Marshall, J.D., Su J., Crouse D.L., Burnett R.T., 2016, *Long-term ozone exposure and mortality in a large prospective study*, American journal of respiratory and critical care medicine, Volume 193, p. 1134-1142.
- Uhlířová H., Hůnová I., Novotný R., Lomský B., Horálek J., 2003. *Oxidační stres v podmínkách horských smrčín*, Zprávy lesnického výzkumu, Volume 48, p. 200-205
- Ul-Saufie A.Z., Yahaya A.S., Ramli N.A., Rosaida N., Hamid H.A., 2013, *Future daily PM10 concentrations prediction by combining regression models and feedforward backpropagation models with principle component analysis (PCA)*, Atmospheric Environment Volume 77, p. 621-630.
- UN/ECE, 2000. *Manual on Methods and Criteria for Harmonized Sampling, Assessment, Monitoring and Analysis of the Effects of Air Pollution on Forests. Part X: Monitoring of Air Quality. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests*, United Nations Economic Commission for Europe (UN ECE) Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.
- Vaz Pedroso A.N., Bussotti F., Papini A., Tani C., Domingos M., 2016, *Pollution emissions from a petrochemical complex and other environmental stressors induce structural and ultrastructural damage in leaves of a biosensor tree species from the Atlantic Rain Forest*, Ecological Indicators Volume 67, p. 215-226
- Vingarzan R., 2004. *A review of surface ozone background levels and trends*. Atmospheric Environment, volume 38, p. 3431–3442.

Werner, B., Spranger T., 1996, *Manual on Methodologies and Criteria for Mapping Critical Levels/Loads and Geographical Areas where they are Exceeded*, UN ECE CLRTAP. Berlin, UBA, p. 204.

WMO, 1997, *Report on Passive Samplers for Atmospheric Chemistry Measurements and their Role in GAW (Global Atmosphere Report 122)*. World Meteorological Organization (WMO), Geneva.

Legislativa a příručky

DIREKTIVA EU 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.2002, relating to ozone in ambient air.

Ogawa Company (2001) Protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge.
<http://ogawausa.com/wp-content/uploads/2014/04/proozone.pdf>

Příručka kvality ochrany ovzduší, 2013, Kolektiv autorů, ISBN: 978-80-86832-77-7

FRA, 2010. *Global forest resources assessment 2010*, main report. FAO Forestry paper 163. Rome 2010
(<http://www.fao.org/forestry/fra/fra2010/en/>)

Internetové zdroje

Internet 1: Obrázek vertikální distribuce O₃ [online]

Dostupné na: <https://www.ozonlayer.noaa.gov/science/basics.htm> (Last updated on 20 March 2008)
[cit. 12.2.2019]

Internet 2: Informace o měřených hodnotách na stanici Souš: [online]

Dostupné na:
http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/locality/pollution_locality/mp_LSOUA_CZ.html
(© 2019 COPYRIGHT ČHMÚ) [cit. 20.3.2019]

Internet 3: Satelitní obrázek stanice: [online]

Dostupné na: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2010_enh/cze/pdf/kom.pdf
(© 2019 COPYRIGHT ČHMÚ) [cit. 20.3.2019]

Internet 4: Popis Jizerských hor [online]

Dostupné na: <http://jizerskehory.ochranaprirody.cz/> (© 2019 AOPK ČR,) [cit. 15.4.2019]

Internet 5: Prezentace o dozimetrech Ogawa [online]

Dostupné na: <http://ogawausa.com/wp-content/uploads/2014/04/assembly.pdf> (© OGAWA USA 2019) [cit. 20.6.2019]

Internet 6: Obrázek těla dozimetru [online]

Dostupné na: <http://ogawausa.com/wp-content/uploads/2014/04/PosterGeneralOgawaSampler.pdf> (© OGAWA USA 2019) [cit. 20.6.2019]

Templát mapy Jizerských hor: [online]

Dostupné na: <http://www.casopis.ochranaprirody.cz/res/archive/063/007608.jpg?seek=1518871663> (© AOPK ČR 2018) [cit. 15.4.2019]

EEA [online], 2019. Air Quality in Europe- 2019 report. No 10/2019. European Environment Agency, Copenhagen. [cit. 16.1.2019]

Dostupné na: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (© EEA Web Team updated on 29 June 2020) [cit. 29.7.2020]

UN/ECE [online], 2017, Manual for modelling and mapping critical loads & levels Dostupné na:

Dostupné na: <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/get-involved/manuals/mapping-manual> (© Defra 2020) [cit. 31.7.2020]

WHO [online], 2018, Burden of disease from ambient air pollution for 2016, [cit. 16.1.2019]

Dostupné na: https://www.who.int/airpollution/data/AAP_BoD_results_May2018_final.pdf?ua=1 (© WHO 2019) [cit. 29.7.2020]